



**Inês Sofia Amaro Hilário**

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Microencapsulados - Parâmetros relevantes e implicações no processo**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

**Orientador:** Engenheiro Mário Alexandre Guerreiro  
Santos Gomes, Empresa Sapec Agro Portugal, S.A.

**Co-orientador:** Isabel Maria Rôla Coelho,  
Professora Auxiliar com agregação, Departamento de  
Química, FCT-UNL



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro 2017**



**Inês Sofia Amaro Hilário**

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Microencapsulados - Parâmetros relevantes e implicações no processo**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro 2017**

**Microencapsulados – Parâmetros relevantes e implicação no processo, realizado no Complexo Industrial da Sapeac Agro Portugal, S.A.**

Copyright © Inês Sofia Amaro Hilário, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

“A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.”



## Agradecimentos

*“Insistir, persistir e nunca desistir!”*

A realização deste trabalho não teria sido possível sem a ajuda de diversas pessoas que de uma forma direta ou indireta contribuíram para que esta dissertação fosse possível. Desta forma gostaria de deixar os meus agradecimentos aos seguintes intervenientes:

À Professora Doutora Isabel Maria Rôla Coelho, pela sua disponibilidade, ajuda e amabilidade que sempre demonstrou.

Ao Eng. Mário Gomes, Diretor Industrial, pela confiança que depositou em mim, pela oportunidade que me deu e por todas as orientações

Ao Eng. José F. Neves, Diretor da Divisão Industrial, pela possibilidade de realização do estágio, pela disponibilidade e gentileza.

Aos Engenheiros do departamento de Inovação & Melhoria, Bruno Silva, Afonso Martins e Susana Costa, e do departamento de operações processo e energia, Francisco Costa, Pedro Camilo, Inês Bernardo, Bruno Carrilho e Nuno Lagartixo, por tudo o que me ensinaram, por toda a integração, disponibilidade, conselhos, partilha de experiências, ajuda, preocupação e carinho que me prestaram ao longo destes 6 meses.

À Doutora Diana Gaspar e ao Eng. Bruno Marta, do departamento de desenvolvimento, pela integração, disponibilidade, ajuda, palavras de ânimo, carinho e toda a preocupação que sempre demonstraram.

À Eng. Sónia Aparício, chefe do Departamento de Desenvolvimento, por me deixar realizar as minhas experiências no laboratório de desenvolvimento e pela ajuda na análise das minhas amostras.

Gostaria de agradecer ao Paulo Raposo e ao Elmer Ribeiro por me receberem no laboratório de desenvolvimento e pela ajuda.

À Eng. Paula Pereira e ao senhor Alfredo do Laboratório de Controlo da Qualidade, bem como a todos os seus técnicos, pela ajuda prestada na realização de trabalho laboratorial.

À equipa de IF/ FL, pela paciência, partilha de experiências e simpatia durante o estágio.

Agradeço muito à minha mãe por ser o meu anjo da Guarda Terrestre, por acreditar sempre em mim e por estar sempre comigo.

Quero agradecer à minha família pela paciência, pelo carinho e por acreditarem sempre nas minhas capacidades.



## **Resumo**

O presente trabalho foi efetuado no complexo industrial Sapec Agro Portugal, S.A., no departamento de Inovação & Melhoria, entre 01 de fevereiro e 01 de Agosto de 2017, e teve como objetivo verificar a importância das várias variáveis no processo da microencapsulação de modo a usar a tecnologia mais apropriada e garantir um controlo total do processo.

Pretendeu-se ainda analisar a aplicabilidade a outra gama de produtos e verificação de alterações/adaptações do processo.

Acompanhou-se o desenvolvimento de novos microencapsulados, os inseticidas clorpirifos e cipermetrina e o herbicida clomazona em laboratório, verificando-se que as matérias ativas ficam encapsuladas e as micropartículas são esféricas regulares.

Os microencapsulados e em grânulos são uma inovação e forte aposta para o futuro da empresa.

**Termos chave:** Microencapsulados; Lambda-cialotrina; Judo; Clorpirifos; Cipermetrina; Clomazona.





## **Abstract**

The present work was carried out at the Sapec Agro Portugal, SA industrial complex, in the Innovation & Improvement department, between February 1 and August 1, 2017. The objective was to verify the importance of several process variables in microencapsulation in order to use the most appropriate technology and to guarantee a full control of the process.

The intention was also to analyze the applicability to another range of products and verification of changes / adaptations to the process.

The development of new microencapsules, the chlorpyrifos and cypermethrin insecticides and the herbicide clomazone were monitored in the laboratory, with the active materials being encapsulated and the microparticles being regular spherical.

Microencapsulated and granules are an innovation and strong bet for the future of the company.

**Keywords:** Microencapsulated; Lambda-cyhalothrin; Judo; Chlorpyrifos; Cypermethrin; Clomazone.



## Índice

Agradecimentos .....	i
Resumo .....	iii
Abstract .....	v
Índice .....	vii
Índice de Figuras .....	xi
Índice de Tabelas .....	xiii
Lista de Abreviaturas .....	xv
1. Introdução .....	1
1.1. Grupo Sapec .....	1
1.1.1. História do Grupo SAPEC .....	1
1.1.2. Sapec Group Agro Business .....	2
1.1.3. Missão .....	4
1.2. SAPEC Agro Portugal .....	4
1.3. Produtos e sua Natura/Tipologia .....	4
1.4. Codificação dos lotes .....	5
1.5. Produção Sapec Agro Portugal .....	5
1.5.1. Fábrica de herbicidas .....	5
1.5.2. Fábrica de inseticidas/fungicidas .....	6
1.5.3. Fábrica de enxofre .....	6
1.5.4. Fábrica das sulfonilureias .....	7
1.5.5. Torres de secagem .....	7
2. Descrição do Problema / Objetivos do Estágio .....	9
3. Revisão Bibliográfica .....	11
4. Microencapsulado - JUDO® .....	29
4.1. Processo de Fabrico do JUDO® .....	30
4.1.1. Matérias-primas utilizadas para a formulação: .....	30
4.1.2. Função de cada componente .....	30
4.1.3. Diagrama do Processo .....	31
4.1.4. Equipamentos .....	31
4.1.5. Formulação .....	32
4.1.6. Formação das partículas .....	32

4.1.7.	Método de Microencapsulamento - Polimerização interfacial: Microcápsula de poliuretano .....	33
4.1.8.	Tamanho das micropartículas .....	33
4.1.9.	Gama de valores do Judo ( $\lambda$ - cialotrina 100 g/L) referentes aos testes de controlo de qualidade .....	33
5.	Parâmetros analisados e testes realizados.....	36
5.1.	Fatores que influenciam o processo de Produção.....	36
5.1.1.	Testes realizados.....	36
5.2.	Laboratório – Parâmetros e características relevantes do Processo.....	36
5.2.1.	Experiências realizadas no laboratório em cada fase e respetivas descrições experimentais.....	36
5.2.2.	Fase orgânica.....	36
5.2.3.	Fase Aquosa I .....	36
5.2.4.	Junção da Fase orgânica com a aquosa I.....	37
5.2.5.	Fase aquosa II .....	37
5.2.6.	Reação de polimerização .....	37
6.	Materiais e Métodos.....	39
6.1.1.	Técnicas de análise.....	39
6.1.2.	Testes de controlo de qualidade .....	41
7.	Descrição de equipamentos, parâmetros e etapas que influenciam o processo ...	43
7.1.	Funcionamento equipamento I.....	43
7.2.	Filtração .....	43
7.3.	Temperatura e tempo .....	43
7.4.	Agitação .....	44
7.5.	Depósitos.....	44
7.5.1.	Aquecimento.....	44
7.5.2.	Lavagens .....	44
7.6.	Matéria ativa e Viscosidade .....	44
8.	Resultados.....	45
8.1.	Testes Realizados na fábrica .....	45
8.1.1.	Fase orgânica.....	45
8.1.2.	Fase aquosa.....	45
8.1.3.	Equipamento I .....	45
8.1.4.	Recirculação.....	46
8.1.5.	Análise da morfologia das partículas do lote U-CAA após recirculação..	46
8.1.6.	Análise da morfologia das partículas (Lote U-CAA) .....	47

8.1.7.	Análise do tamanho de partículas (lote U-CAA) .....	49
8.1.8.	Espessura da membrana polimérica .....	49
8.1.9.	Testes controlo de qualidade lote U-CAA.....	50
8.1.10.	Teor de Lambda-cialotrina.....	50
8.1.11.	Calda - Resistência microcápsulas: Lambda Livre.....	50
8.2.	Testes realizados em Laboratório.....	50
8.2.1.	Fase orgânica.....	50
8.2.2.	Fase aquosa I.....	51
8.2.3.	Filtração .....	52
8.2.4.	Junção da fase aquosa I com a orgânica .....	52
8.2.5.	Fase aquosa II .....	53
8.2.6.	Fase de cozedura.....	53
9.	Aplicabilidade a outra gama de produtos .....	57
9.1.	Clorpirifos.....	57
9.2.	Cipermetrina CS .....	57
9.3.	Clomazona CS .....	57
9.4.	Descrição da reação de polimerização interfacial e da parede das microcápsulas .....	58
9.4.1.	Polimerização interfacial – Método de Microencapsulamento: Microcápsula de poliureia.....	58
9.5.	Valor de substância ativa da suspensão e respetiva gama de especificação .....	59
9.6.	Parâmetros relevantes no processo.....	59
9.7.	Escala industrial.....	59
9.8.	Resultados do clorpirifos, cipermetrina e clomazona .....	59
9.8.1.	Clorpirifos à escala laboratorial lote C-BAA .....	59
9.8.2.	Resultados Cipermetrina lote BH-CAA .....	61
9.8.3.	Resultados Clomazona lote R-EAA.....	62
9.9.	Problemas na formulação .....	63
9.10.	Comparação e Verificação de alterações/ adaptações de cada Processo .....	63
9.9.2.	Comparação de microencapsulados e dos microencapsulados e em grânulos .....	63
10.	Scale-up do Clorpirifos microencapsulado na instalação piloto.....	65
10.1.	Procedimentos dos lotes realizados .....	65
10.2.	Resultados Clorpirifos CS .....	65
11.	Conclusões.....	69

12.	Sugestões para trabalho futuro .....	71
12.1.	Melhoria na reação de Polimerização .....	71
12.2.	Alternativa .....	72
12.3.	Temperatura e tempo da reação de polimerização .....	72
13.	Referências Bibliográficas.....	75
14.	Anexos .....	79
14.1.	Descrição experimental das experiências realizadas em laboratório .....	79
14.1.1.	Fase orgânica.....	79
14.1.2.	Fase aquosa I.....	79
14.1.3.	Junção da fase orgânica com a aquosa I.....	79
14.1.4.	Fase Aquosa II.....	80
14.1.5.	Reação de Polimerização .....	80
14.2.	Descrição experimental das experiências realizadas em laboratório ao clorpirifos, cipermetrina e clomazona.....	81
14.2.1.	Clorpirifos.....	81
14.2.2.	Cipermetrina CS .....	81
14.2.3.	Clomazona CS .....	81
14.3.	Resultados Amostras fábrica.....	82
14.4.	Resultados Amostras laboratório .....	84
14.5.	Ficha de dados de segurança da Lambda-Cialotrina .....	82

## Índice de Figuras

Figura 1.1 - Logotipo da SAPEC .....	2
Figura 1.2 – Empresas do Grupo Sapec Agro Business por mercado. ....	3
Figura 1.3 - Evolução das exportações. <sup>[10]</sup> .....	3
Figura 1.4 - Logotipo Sapec Agro Business.....	3
Figura 1.5 - Vista aérea do complexo da SAPEC Agro Portugal. <sup>[13]</sup> .....	4
Figura 3.1 - Representação esquemática da distribuição da microencapsulação em diferentes campos de aplicação (dados referentes a 2011). <sup>[15]</sup> .....	11
Figura 3.2 - Modelo da estrutura dos diferentes tipos de micropartículas. <sup>[14]</sup> .....	13
Figura 3.3 - Reação química entre um diisocianato e um poliol. <sup>[18]</sup> .....	14
Figura 3.4 - Reação química entre um diisocianato e uma diamina. <sup>[18]</sup> .....	14
Figura 3.5 - Reação química entre um isocianato e a água. <sup>[18]</sup> .....	15
Figura 3.6 – Reação química entre uretano e isocianato. <sup>[17]</sup> .....	15
Figura 3.7 – Reação química entre ureia e isocianato. <sup>[19]</sup> .....	15
Figura 3.8 - Representação esquemática da reação de reticulação. <sup>[20]</sup> .....	16
Figura 3.9 - Esquema de polimerização interfacial. <sup>[18]</sup> .....	20
Figura 3.10 - Esquema de Spray drying. <sup>[14]</sup> .....	22
Figura 3.11 - Imagem ilustrativa do método Pan Coating. <sup>[14]</sup> .....	23
Figura 3.12 - Esquema de leito fluidizado. <sup>[14]</sup> .....	24
Figura 3.13 - Representação esquemática de micropartículas por coacervação. (a) Gotas dispersas na solução polimérica. (b) Indução da coacervação, formando gotículas de coacervado. (c) Deposição das gotículas de coacervado em torno dos núcleos contendo o princípio ativo. (d) Coalescência das gotículas de coacervado para formar uma camada polimérica e (e) Endurecimento da camada polimérica por meio da difusão do solvente. <sup>[28]</sup> .....	25
Figura 3.14 - Esquema ilustrativo do método Evaporação do Solvente. <sup>[14]</sup> .....	26
Figura 4.1 - Lambda-Cialotrina.....	29
Figura 4.2 – Logotipo do JUDO. <sup>[35]</sup> .....	29
Figura 4.3 - Material específico para a formulação do Judo – a) Fato especial descartável e b) máscara panorâmica. ....	30
Figura 4.10 - Formação das partículas. <sup>[39]</sup> .....	33
Figura 4.11 – Reação química do poliol com o isocianato. <sup>[40]</sup> .....	33
Figura 6.1 - Representação esquemática do equipamento Mastersizer para a determinação do tamanho da partícula, por difração laser. <sup>[46]</sup> .....	39
Figura 6.2 - Representação esquemática do equipamento de Cromatografia Gasosa (GC-FID). <sup>[46]</sup> .....	40
Figura 7.3 - Compartimento com o respetivo nível de líquido de refrigeração e esquema de funcionamento. ....	43
Figura 8.1 - Imagem microscópica da fase orgânica em ampliação 40x.....	45

Figura 8.2 - Imagem microscópica com ampliação 40x, da fase aquosa .....	45
Figura 8.12 - Imagem microscópica com ampliação 40x da fase de cozedura a diferentes horas antes e depois do teste de estabilidade acelerado .....	48
Figura 8.11 - Imagem microscópica com ampliação 40x das partículas .....	46
Figura 8.47 - Imagem microscópica com ampliação 40x da fase de cozedura a diferentes temperaturas e horas antes e depois do teste de estabilidade acelerado. ....	55
Figura 12.1 – Fórmula molecular DBTDL. ....	71
Figura 12.2 - Esquema de reação de catálise dos organometálicos (I e II). <sup>[19]</sup> .....	72



## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Exemplos de alguns herbicidas formulados na Sapec e as respectivas tipologias. ...	6
Tabela 1.2 - Exemplos de inseticidas / fungicidas produzidos na Sapec e respetiva tipologia. ....	6
Tabela 1.3 - Exemplos de produtos produzidos na Sapec na instalação de enxofre e respetiva tipologia. ....	7
Tabela 3.1 - Origem dos materiais encapsulantes e alguns exemplos. <sup>[18]</sup> .....	14
Tabela 3.2 - Exemplos de agentes encapsulantes e os possíveis mecanismos de libertação. <sup>[14]</sup> .....	17
Tabela 3.3 – Métodos utilizados na elaboração das micropartículas. <sup>[14] [24]</sup> .....	20
Tabela 4.1 – Diferentes agroquímicos e respetivos métodos. <sup>[14]</sup> .....	27
Tabela 6.3 – Testes do controlo de qualidade e respetivas gamas de valores dos mesmos. <sup>[44] [45]</sup> .....	34
Tabela 6.1 – Parâmetros analisados e respetivas técnicas.....	39



## **Lista de Abreviaturas**

**ATE:** Antes teste estabilidade

**CIPAC:** Collaborative International Pesticides Analytical Council

**CS:** Suspensão de cápsulas

**DF:** Depósitos de formulação

**DTE:** Depois teste estabilidade

**EC ou CPE:** Concentrados para emulsão

**EE:** Enxofre Ensaque

**EM:** Enxofre Molhável

**EP:** Enxofre Polvilhável

**FSU-EL:** Enchimento de Líquidos Sulfonilureias

**FSU-ES:** Enchimento de Sólidos Sulfonilureias

**FSU-FL:** Formulação de Líquidos Sulfonilureias

**FSU-FS:** Formulação de Sólidos Sulfonilureias

**HEL:** Herbicidas Enchimento de Líquidos

**HES:** Herbicidas Enchimento de Sólidos

**HFL:** Herbicidas Formulação de Líquidos

**HFS:** Herbicidas Formulação de Sólidos

**I&D:** Investigação e Desenvolvimento

**I/F EL:** Inseticidas/Fungicidas Enchimento de Líquidos

**I/F ES:** Inseticidas/Fungicidas Enchimento de Sólidos

**I/F FL:** Inseticidas/Fungicidas Formulação de Líquidos

**I/F FS:** Inseticidas/Fungicidas Formulação de Sólidos

**LCQ:** Laboratório de Controlo de Qualidade

**MF:** Melamina formaldeído

**O/W:** Emulsão óleo em água

**OMS:** Organização Mundial de Saúde

**PA:** Poliamida

**PU:** Poliuretano

**SC ou Flow:** Suspensões concentradas

**SL:** Soluções concentradas ou aquosas

**W/O:** Emulsão água em óleo

**WG:** Grânulos dispersíveis em água

**WP:** Pós Molháveis



## **1. Introdução**

### **1.1. Grupo Sapec**

#### **1.1.1. História do Grupo SAPEC**

O Grupo SAPEC (Société Anonyme de Produits et Engrais Chimiques du Portugal), teve as suas origens numa empresa familiar, tendo sido fundado em 1926, na Bélgica, por Frédéric Jacobs e pelo seu genro Antoine Velge. <sup>[1]</sup>

Sendo inicialmente concebido para explorar as minas de pirite no Alentejo, integrou-se rapidamente na produção de adubos fosfatados, utilizando o ácido sulfúrico produzido a partir das cinzas de pirite. Este rápido crescimento impulsionou o desenvolvimento do negócio, permitindo deste modo a comercialização de uma vasta gama de produtos agrícolas. A produção e comercialização de adubos, agroquímicos, sementes e rações para animais foram durante vários anos as atividades de base deste Grupo. <sup>[2]</sup>

Ao longo dos quase 100 anos de existência a Sapec evoluiu através da entrada em novas áreas de negócio, tais como, a indústria química, a distribuição de produtos agroalimentares, o ambiente e a logística, mantendo o negócio agrícola como core business. Esta evolução acompanhou a tendência do Grupo para a internacionalização. <sup>[3]</sup>

Nos anos 80, por razões estratégicas, sofreu uma reestruturação, dividindo-se os negócios dos adubos e agroquímicos. A empresa expandiu-se rapidamente começando em 1983 as suas atividades portuárias, de armazenamento e logísticas em Setúbal, sendo este local escolhido estrategicamente uma vez que estava perto da linha férrea e de acesso marítimo. A importação e a distribuição de agrocomodidades teve início em 1985 em Portugal e em 1987 em Espanha, e a importação e distribuição de produtos químicos industriais em 1989. No final da década de 90 a Sapec já era líder de mercado nacional na proteção de culturas. <sup>[3]</sup>

No ano de 2000 foi novamente necessária uma nova estratégia, incorporando o Grupo Sapec Agro na defesa europeia de moléculas fitofarmacêuticas.

Atualmente o processo de investigação e desenvolvimento (I&D), contempla 5% do volume de negócios, e pretende adotar na agricultura soluções de proteção mais modernas, eficazes e eficientes. <sup>[4]</sup>

A empresa possui mais de 40 moléculas aprovadas num processo de registo interno e que se mantêm ativo. Encontrando-se situada no topo dos grupos independentes, graças ao portefólio de produtos e marcas, que mais investe na defesa europeia, sendo das empresas portuguesas com mais pedidos de patente. Este disponibiliza produtos que vão desde genéricos a uma crescente oferta de soluções únicas e exclusivas compostas por substâncias ativas off-patent. <sup>[5]</sup>

O logotipo da empresa é representado pela Cruz da Ordem de Cristo, sendo este um dos símbolos de maior importância nacional desde a época dos descobrimentos, embora a sua origem seja ainda mais remota, existindo desde a ordem dos templários. Esta adoção impulsionou um reforço de identidade que criou impacto e respeito no mercado. [6]



Figura 1.1 - Logotipo da SAPEC

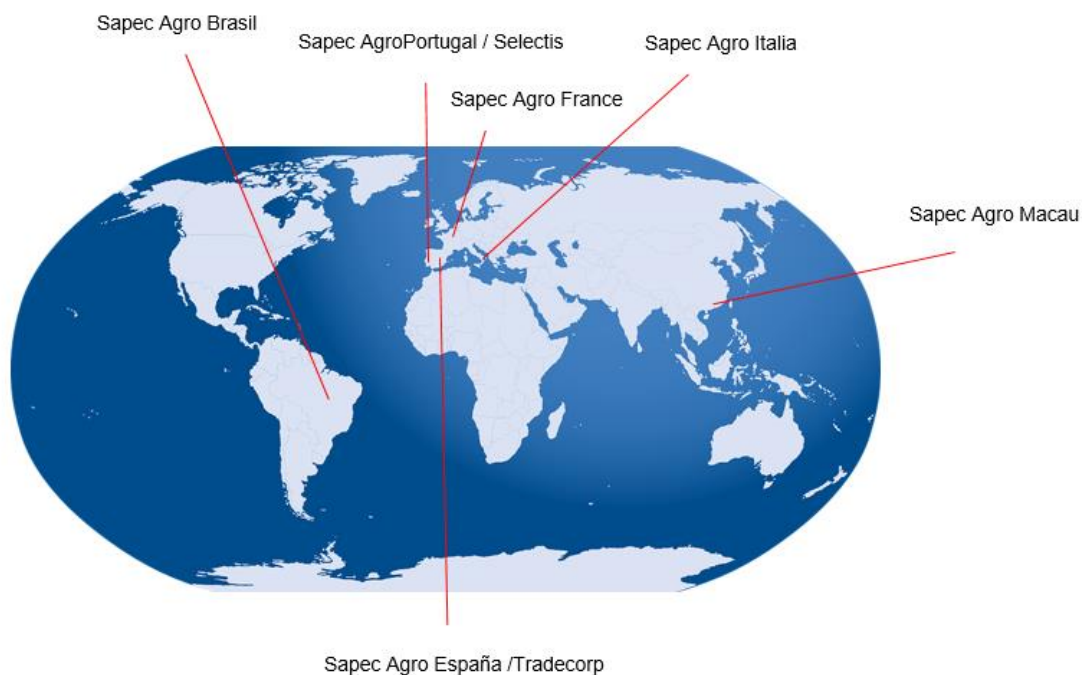
### 1.1.2. Sapec Group Agro Business

O Grupo Sapec Agro Business contribui de forma ativa para a sustentabilidade do mundo agrícola, atuando em duas áreas diferentes que são a Crop Protection (Proteção de Culturas) e Crop Nutrition (Nutrição de Culturas). [7]

Ao nível da proteção das culturas, fabrica e comercializa produtos diferenciados para combater doenças nas culturas, como fungicidas, herbicidas e inseticidas. Tendo em conta o seu potencial, e tirando partido das vantagens das sinergias resultantes das moléculas da Proteção de Culturas e de todo o *know-how* da empresa, foi criada uma nova área de negócio focada na medicina veterinária, fabricando e comercializando ectoparasiticidas para animais de produção e animais de companhia, e nos produtos biocidas de uso doméstico e profissional. [8]

Na área da nutrição de culturas produz e distribui fitonutrientes e outros adubos especiais. [9]

No final do Século XX, o Grupo chega ao mercado espanhol através da aquisição de duas companhias que deram origem à Sapec Agro España e à Tradecorp Division España. Ao mesmo tempo, em Portugal, nasce a segunda companhia do Grupo, a Selectis, que, em conjunto com a Sapec Agro Portugal, lideram o mercado nacional. Uma década depois entra nos mercados francês (SAPEC Agro France) e italiano (Sapec Agro Italia). Recentemente, numa terceira fase, surge a abordagem ao mercado brasileiro (Sapec Agro Brasil). Na senda da internacionalização, é criada, entretanto, a Sapec Agro Macau. [10]



**Figura 1.2** – Empresas do Grupo Sapec Agro Business por mercado.

Hoje em dia, o Grupo SAPEC exporta, mais de 70% da sua produção na área da proteção de culturas, sendo das companhias que mais investe na defesa em produtos genéricos, a nível europeu.<sup>[10]</sup>



**Figura 1.3** - Evolução das exportações. <sup>[10]</sup>



**Figura 1.4** - Logotipo Sapec Agro Business.

### 1.1.3. Missão

A SAPEC Agro tem como missão: "Fornecer produtos e serviços de elevada qualidade, promovendo práticas standard de segurança e proteção ambiental, visando a satisfação dos seus clientes". [11]

### 1.2. SAPEC Agro Portugal

A Sapec Agro Portugal encontra-se situada em setúbal na Herdade das Praias. Neste complexo faz-se a formulação, o embalamento e o controlo de todos os produtos existentes na empresa. A unidade de produção é dividida na instalação de herbicidas, de inseticidas e fungicidas, na de sulfonilureias, na de enxofre, na de produtos veterinários e nas torres de granulação. Existem diversos laboratórios tais como o de controlo da qualidade, de resíduos, o de microbiologia e biologia celular, o de síntese e o de desenvolvimento de formulações. [12]

A fábrica é também composta por um Eco Parque que armazena e trata alguns resíduos das várias secções estando ligando a preocupações ambientais, uma cantina, balneários, uma zona de escritórios, um posto médico, o edifício de Recursos Humanos e parques de estacionamento para viaturas ligeiras e pesadas.



**Figura 1.5** - Vista aérea do complexo da SAPEC Agro Portugal. [13]

### 1.3. Produtos e sua Natura/Tipologia

Os produtos produzidos na Sapec tal como já foi abordado são os agroquímicos, os fitonutrientes e medicamentos Veterinários.

#### Agroquímicos

Os agroquímicos, conhecidos também como fitofarmacêuticos, são substâncias orgânicas destinadas a otimizar a atividade agrícola, como é o caso dos herbicidas, inseticidas e fungicidas.



## **Fitonutrientes**

Nos fitonutrientes apresentam-se os fertilizantes, bioestimulantes, fitoprotetores e reguladores de crescimento. Todos estes produtos têm em comum o facto de alimentarem as plantas ou culturas, suprimindo assim as suas necessidades nutricionais.

## **Produtos veterinários**

Na Sapec existem diversos produtos veterinários como coleiras e sprays para prevenir o aparecimento de pulgas e carraças, champôs entre outros produtos.

## **Tipologias dos Produtos**

Em relação a cada família de produtos (herbicidas, inseticidas e fungicidas), a Sapec apresenta uma grande variedade de produtos relativamente à sua tipologia.

### **1.4. Codificação dos lotes**

Os produtos formulados na Sapec são identificados segundo um código interno. Esta codificação é muito importante para que não ocorram confusões com os produtos nas diferentes fases de formulação e embalamento.

### **1.5. Produção Sapec Agro Portugal**

Conforme já foi referido, o complexo industrial da Sapec Agro Portugal é constituído por várias áreas de produção como as fábricas de herbicidas, de inseticidas/fungicidas, de enxofre, de sulfonilureias e pelas torres de secagem encontrando-se mais detalhadas em seguida.

#### **1.5.1.Fábrica de herbicidas**

A instalação dos herbicidas encontra-se dividida em quatro unidades: a formulação de líquidos (HFL), o enchimento de líquidos (HEL), a formulação de sólidos (HFS), e o enchimento de sólidos (HES).

Cada secção pode ser subdividida em várias zonas de trabalho. Na secção HES e HEL existe apenas uma zona de trabalho A, que corresponde ao embalamento. Na secção HFL a zona A é a formulação de herbicidas sólidos e na zona de trabalho B, formulação de emulsões concentradas e a zona C corresponde à stockagem. E na secção HFS, a zona A corresponde à formulação de sólidos, a B formulação de grânulos e a C ao processo de formulação da sulcotriona.

Nesta fábrica produzem-se mais 20 produtos de natureza herbicida, com diferentes tipologias tal como se pode verificar alguns exemplos na seguinte tabela

**Tabela 1.1** - Exemplos de alguns herbicidas formulados na Sapec e as respetivas tipologias.

<b>Produto Herbicida</b>	<b>Composição</b>
<b><i>Asteca® Mays</i></b>	Suspensão concentrada
<b><i>Diqato Sapec</i></b>	Solução concentrada
<b><i>Granstar® 50 SX</i></b>	Grânulos solúveis em água

### 1.5.2.Fábrica de inseticidas/fungicidas

A instalação de inseticidas/ fungicidas divide-se em quatro secções sendo elas o Enchimento de sólidos (I/F ES), o enchimento de líquidos (I/F EL), Formulação de sólidos (I/F FS) e a Formulação de líquidos (I/F FL).

Cada secção pode ser subdividida em várias zonas de trabalho. No I/F ES existe apenas a zona de trabalho A que corresponde ao embalamento. NA I/F FS existe a zona A, que é a formulação de sólidos e a B, o processo de extrusão. A secção I/F EL tem duas áreas de trabalho, embalamento (zona A) e stockagem (zona C). Por último a secção I/F FL é constituída por cinco zonas, a A que corresponde à formulação de flows, a B à formulação de emulsões concentradas, a C à stockagem, a D à formação de fitanol e a E de microencapsulados.

Na tabela abaixo é possível ver alguns exemplos de produtos formulados nesta fábrica.

**Tabela 1.2** - Exemplos de inseticidas / fungicidas produzidos na Sapec e respetiva tipologia.

<b>Produto Inseticida/Fungicida</b>	<b>Natureza</b>	<b>Tipologia</b>
<b>Judo</b>	Inseticida	Microencapsulado
<b><i>Cuprital® SC</i></b>	Fungicida	Suspensão concentrada
<b><i>Delstar®</i></b>	Inseticida	Concentrado para emulsão
<b><i>Douro®</i></b>	Fungicida	Concentrado para emulsão

### 1.5.3.Fábrica de enxofre

A instalação de enxofre encontra-se dividida em três zonas a do Enxofre Polvilhável (EP), o Enxofre Molhável (EM) e o Enxofre Ensaque (EE).

Cada secção é composta por uma zona de trabalho. Na EM a formulação do enxofre molhável (zona A). NA EP ocorre a formulação de enxofre polvilhável (zona A) e na EE a zona A que é a do ensacamento.

Na tabela em baixo encontram-se alguns exemplos de produtos desta instalação.

**Tabela 1.3** - Exemplos de produtos produzidos na Sapec na instalação de enxofre e respetiva tipologia.

Produto	Tipologia
Stulln	Pó molhável enxofre
Bago de Ouro 98,5%	Pó polvilhável de enxofre

#### **1.5.4.Fábrica das sulfonilureias**

Nesta fábrica, também chamada de “Nico”, são produzidos formulados de natureza herbicida, mas com a particularidade de que estes são mais intensos.

O produto nicossulfurão, é exemplo disso, pois apenas um grama deste produto é suficiente para dizimar facilmente um terreno equivalente a um relvado de futebol, daí esta fábrica se encontrar isolada.

Esta fábrica apresenta quatro secções que correspondem às seguintes zonas: embalagem de sólidos (FSU-ES), embalagem de líquidos (FSU-EL), formulação de sólidos (FSU-FS) e formulação de líquidos (FSU-FL).

Cada secção é composta por uma zona de trabalho (zona A).

#### **1.5.5.Torres de secagem**

Nas torres de secagem são formulados grânulos dispersíveis em água (WG's). Os WG's são cada vez mais utilizados uma vez que não precisam de solvente, não libertam pó e também não são tão tóxicos em caso de inalação comparativamente com os WP's.

A torre 3 é mais antiga que a 4 e utiliza produtos mais perigosos, como por exemplo o Mancozebe é que é explosivo e que portanto requer a utilização de azoto.

Exemplos de produtos formulados nas torres:

- Folpec 80 WG;
- Maestro F WG (com Fosetil);
- Maestro M WG (com Mancozebe).

Cada Torre é composta por uma zona de trabalho (zona A).



## **2. Descrição do Problema / Objetivos do Estágio**

A Sapec Agro Portugal tem como objetivo fornecer produtos de elevada qualidade, cumprindo todas as práticas de segurança e proteção ambiental, visando a satisfação dos seus clientes, de modo a permanecer líder do mercado nacional e continuando a expandir-se. Como tal, foi proposto um estudo do processo de microencapsulados, uma vez que, estes requerem equipamento específico e um controlo muito apurado de todas as variáveis para determinar um modo de operação muito bem padronizado.

Este estudo teve como objetivo verificar o grau de importância das várias variáveis e a sua implicação, de modo a usar a tecnologia mais apropriada por forma a garantir um controlo total do processo.

O trabalho realizado ao longo dos 6 meses de estágio na Sapec Agro Portugal, teve como alvo de estudo o processo de fabrico do produto JUDO, realizado na fábrica, percebendo bem a sua produção, investigando todos os equipamentos utilizados e analisando vários parâmetros e características.

Pretendeu-se ainda a constatação da aplicabilidade a outra gama de produtos, como o clorpirifos, a cipermetrina e a clomazona, analisando-se diversos parâmetros.

E uma comparação e verificação de alterações/adaptações do processo de cada produto.

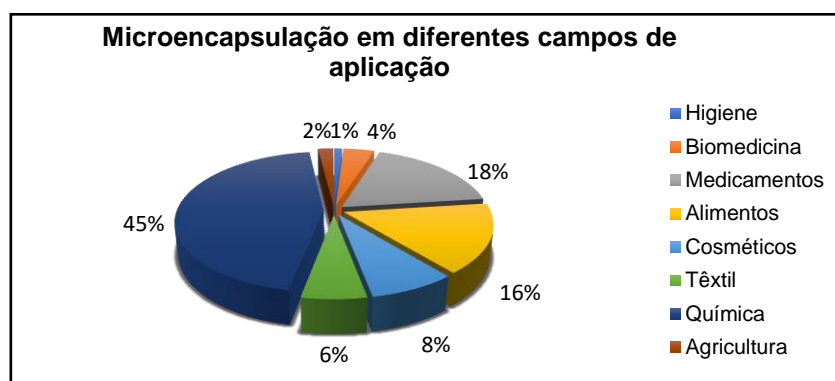
No novo produto clorpirifos, realizou-se um scale-up na instalação piloto da sapec, encontrando-se nesta dissertação os resultados obtidos e analisados.



### 3. Revisão Bibliográfica

#### Microencapsulados

A microencapsulação é uma técnica que surgiu há algumas décadas, e é cada vez mais utilizada, apresentando uma vasta gama de aplicações, desde os agroquímicos, à área farmacêutica, alimentar e cosmético, tal como se pode observar na figura 3.1. Esta técnica consiste no revestimento de uma partícula (líquida, sólida ou gasosa) através de uma película fina, ou seja, um filme, sendo esta normalmente polimérica.<sup>[14]</sup>



**Figura 3.1** - Representação esquemática da distribuição da microencapsulação em diferentes campos de aplicação (dados referentes a 2011).<sup>[15]</sup>

As partículas formadas apresentam dimensões que podem variar entre 1 e 1000  $\mu\text{m}$  e são constituídas por um material interno, o núcleo, onde se encontra a matéria ativa e por um material externo, a membrana que reveste e protege o material acondicionado na cápsula.<sup>[14]</sup>

Esta técnica permite que haja uma libertação controlada da matéria ativa, uma vez que, a membrana se desfaz sob ação de um estímulo, libertando de forma gradual a substância no momento e local ideais.<sup>[16]</sup>

#### Breve História do 1º Microencapsulado – Papel de cópia sem carbono

O papel de cópia sem carbono foi primeiro produto microencapsulado bem sucedido. Surgiu em 1954 pela National Cash Register, uma empresa norte-americana. Esse papel era coberto por uma fina camada de microcápsulas que continham uma tinta incolor. Essa fina camada era depois recoberta com um reagente, também incolor. Ao escrever, ou seja, ao pressionar a superfície do papel, as microcápsulas rompiam-se, liberando a tinta incolor que, ao entrar em contato com o reagente, tornava-se colorida (devido a alterações do valor de pH), produzindo na folha de baixo uma cópia do que se estava a escrever ou a desenhar no primeiro papel. O sucesso deste produto estimulou pesquisas na área da microencapsulação.<sup>[17]</sup>

## **Vantagens da Microencapsulação**

A microencapsulação é uma técnica que apresenta vários benefícios, tais como:<sup>[14]</sup>

- Estabilização do material encapsulado, conferindo proteção contra os agentes atmosféricos (ex: luz, humidade, calor e oxigénio);
- Separação de componentes incompatíveis por razões funcionais;
- Melhoria das propriedades do princípio ativo, permitindo encobrir propriedades indesejadas tais como o odor, o sabor ou a cor;
- Transformação do estado físico dos princípios ativos a fim de uma melhor manipulação destas;
- Produção fácil com uma boa reprodutibilidade, fácil incorporação de vários princípios ativos e fácil administração comparativamente a outros dispositivos;
- Diminuição da volatilidade, impossibilitando a perda do material encapsulado;
- Libertação de forma direcionada e controlada do princípio ativo;
- Aumento do tempo de conservação da microcápsula;
- Redução do nível tóxico e da contaminação ambiental (no caso de produtos agrícolas).

Estes benefícios da microencapsulação permitem que esta técnica apresente uma enorme flexibilidade, sendo utilizada em diversas áreas.<sup>[14][16]</sup>

## **Desvantagens da Microencapsulação**

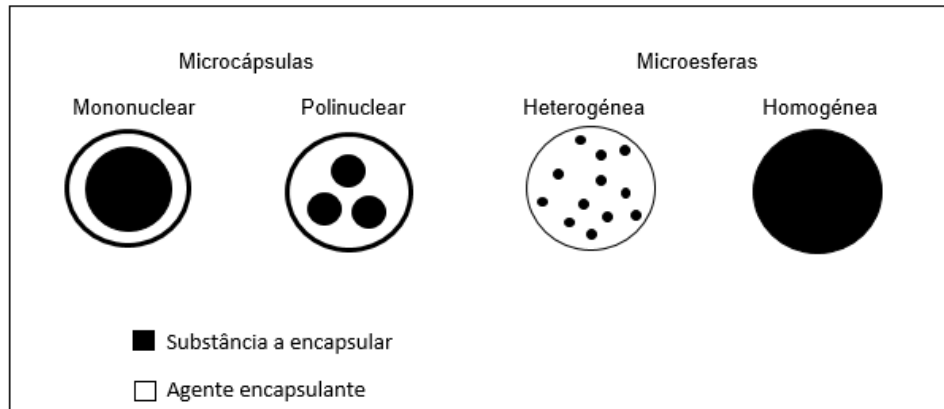
Esta técnica apesar de ter inúmeras vantagens apresenta algumas limitações, tais como:<sup>[14]</sup>

- Elevado custo;
- Escolha do método a aplicar no encapsulamento das substâncias devido à ausência de um processo adaptável a todas as substâncias.

## **Microcápsulas e Microesferas e respetivas morfologias**

As micropartículas subdividem-se em microesferas e microcápsulas, segundo a sua estrutura.





**Figura 3.2** - Modelo da estrutura dos diferentes tipos de micropartículas.<sup>[14]</sup>

Nas microcápsulas as partículas são constituídas por um núcleo interno contendo o agente ativo recoberto por uma camada de polímero de espessura variável. Nas microesferas as partículas encontram-se dispersas ou dissolvidas numa rede polimérica.<sup>[14]</sup>

Pode fazer-se a distinção entre microcápsulas polinucleares e mononucleares conforme o núcleo esteja ou não dividido no interior da partícula revestida. Já as microesferas podem ser homogêneas ou heterogêneas conforme a substância ativa se encontre no estado molecular (dissolvido) ou na forma de partículas (suspensão).<sup>[12]</sup>

### Agente encapsulante

Na microencapsulação são utilizados diversos agentes encapsulantes, responsáveis pelo revestimento (formação de um filme) da matéria ativa, dando deste modo a forma à microcápsula. Tem de haver compatibilidade química entre o material de parede e o material encapsulado, no entanto estes não podem reagir entre si.<sup>[14]</sup>

Esta membrana deve apresentar propriedades que promovam o revestimento tais como a flexibilidade, a impermeabilidade, a estabilidade e a força. Portanto a escolha do agente encapsulante é muito importante e deve basear-se em alguns critérios, nomeadamente nas características físicas e químicas (como a porosidade e solubilidade), na aplicação final pretendida da substância ativa a encapsular (pesticida, alimentar, fragância ou fármaco) e do método de microencapsulação selecionado.<sup>[14]</sup>

A parede da cápsula é habitualmente constituída por poliuretano (PU), poliamida (PA), poliureia ou por melamina formaldeído (MF). Devido à sua variedade, versatilidade e propriedades, os materiais poliméricos são os mais utilizados no processo da microencapsulação.<sup>[14]</sup>

Os agentes encapsulantes podem ser de origem natural, semi-sintética ou sintética, incluindo materiais poliméricos, hidrofílicos ou hidrofóbicos ou ainda uma associação destes

últimos dois.<sup>[14]</sup> Na tabela 3.1 são referenciados alguns exemplos de agentes encapsulantes classificados de acordo com a sua origem.

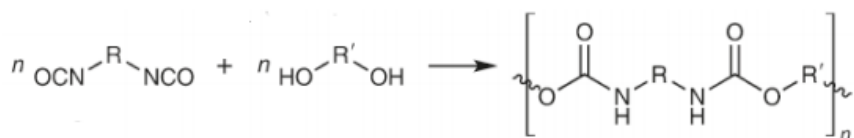
**Tabela 3.1** - Origem dos materiais encapsulantes e alguns exemplos.<sup>[18]</sup>

Origem dos agentes encapsulantes	Exemplos
<b>Naturais</b>	Goma arábica, Gelatina, alginato de sódio, dextrano, quitosano, cera, caseinato e sacarose.
<b>Semi-sintéticos</b>	Acetato de celulose, álcool miristílico, gliceril mono ou dipalmitato, mono, di e triestearato de glicerol, metilcelulose, hidroxipropilcelulose, etilcelulose e carboximetilcelulose de sódio.
<b>Sintéticos</b>	Polímeros do ácido acrílico e co-polímeros.

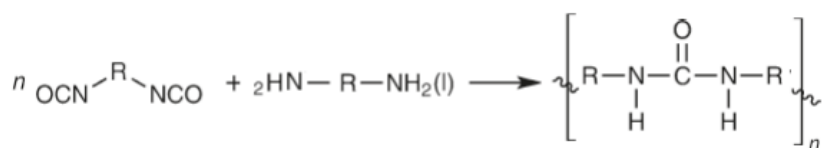
### Poliuretanos e Poliureias

Os polímeros de poliuretano, poliureia e poliamida são os mais utilizados no processo de microencapsulação devido à sua variedade, versatilidade e propriedades.<sup>[18]</sup>

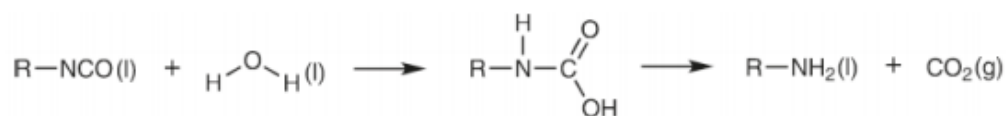
Os PU são produzidos a partir da reação de um diisocianato, disponível nas formas alifáticas ou aromáticas (ex: TDI), polioli (de base poliéster, ou poliéter). A reação dá-se através da interação entre o grupo funcional (OH) do polioli e o grupo funcional (-N = C = O) do diisocianato, formando o grupo uretano (-O-CO-NH-). Quando, na reação de polimerização, o diol é substituído por uma diamina obtém-se uma poliureia, e se a reação ocorrer entre o isocianato e água formam-se aminas e liberta-se dióxido de carbono.<sup>[18]</sup>



**Figura 3.3** - Reação química entre um diisocianato e um polioli.<sup>[18]</sup>



**Figura 3.4** - Reação química entre um diisocianato e uma diamina.<sup>[18]</sup>

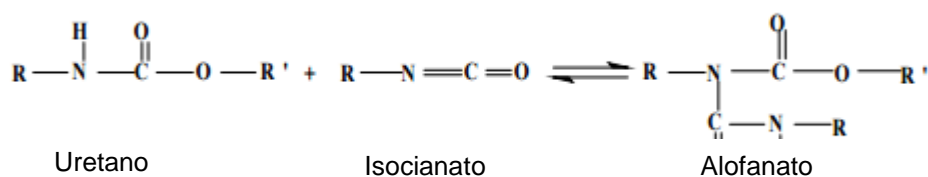


**Figura 3.5** - Reação química entre um isocianato e a água.<sup>[18]</sup>

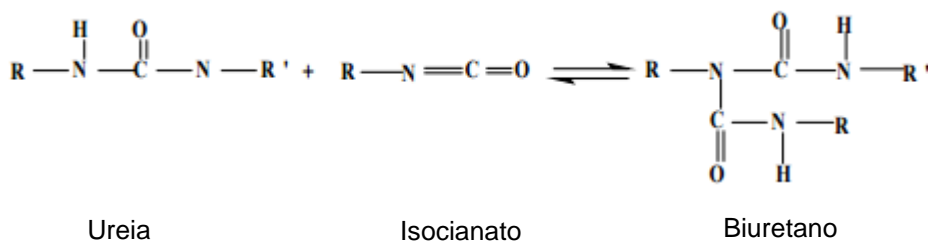
A reação de dióis com diisocianatos leva à formação de poliuretanos lineares. No entanto, se em vez de um diol for utilizado um triol ou um poliol de funcionalidade superior a 3, ou um triisocianato ou poliisocianato de maior funcionalidade, ocorre a formação de ramificações e reticulações, resultando num material mais rígido. As propriedades dos PU são influenciadas tanto pelo poliol que é utilizado como também pelo diisocianato. A escolha do diisocianato também afeta a estabilidade do PU à exposição da luz. Os PU produzidos por diisocianatos aromáticos amarelam-se à exposição da luz, apesar de não perderem as suas propriedades mecânicas, enquanto que os que são produzidos por alifáticos são estáveis.<sup>[18]</sup>

Nas reações em causa podem ser adicionados reagentes que melhorem as propriedades e a estrutura do polímero formado e/ou acelerem a reação. Podem ser adicionados agentes de reticulação, catalisadores, agentes de expansão, surfactantes, retardantes de chama, entre outros.<sup>[18]</sup>

Durante a síntese de poliuretano, devido à reação de polimerização ser exotérmica, ocorrem reações secundárias, nas quais as ligações uretânicas reagem com os isocianatos, formando as ligações alofanatos, que se formam a temperaturas entre 120 °C e 150 °C, e ligações de biuretos, formadas entre 100 °C e 150 °C, aumentando as reticulações da matriz polimérica. Por serem menos estáveis que as ligações uretânicas, acima de 150°C essas ligações são degradadas nos compostos iniciais.<sup>[19]</sup>

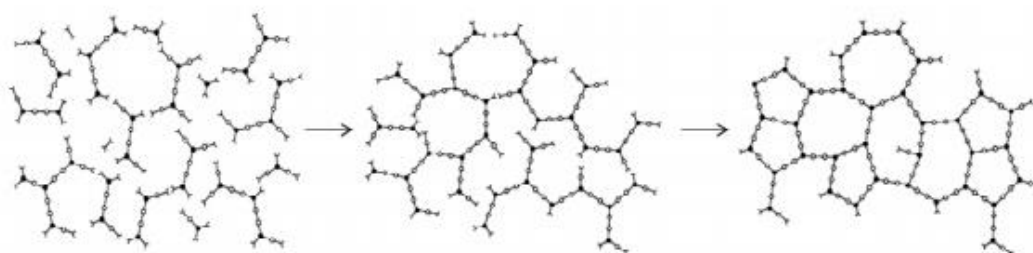


**Figura 3.6** – Reação química entre uretano e isocianato.<sup>[17]</sup>



**Figura 3.7** – Reação química entre ureia e isocianato.<sup>[19]</sup>

De modo que o filme polimérico tenha um elevado grau de reticulação, ou seja que se torne bastante rígido, as temperaturas devem situar-se entre 80 e 90 °C.<sup>[19]</sup>



**Figura 3.8** - Representação esquemática da reação de reticulação.<sup>[20]</sup>

No entanto a reação também pode ocorrer à temperatura ambiente mas demora mais tempo para que o polímero atinja um bom grau de reticulação. <sup>[21]</sup>

### **Agente encapsulado (substância ativa)**

As micropartículas têm um núcleo, que se pode apresentar no estado sólido, líquido e gasoso, onde se encontram as substâncias ativas.<sup>[14]</sup>

O material a encapsular, localizado no interior do núcleo da micropartícula, pode estar dissolvido, suspenso, emulsionado ou encontrar-se adsorvido à superfície da mesma. O núcleo pode ser constituído por uma mistura de vários agentes como, diluentes, estabilizantes e moduladores da libertação. A variação da composição do núcleo permite manipular a forma e o desenvolvimento das micropartículas de acordo com as propriedades desejadas. Os compostos que podem ser encapsulados são bastante diversificados, incluindo substâncias hidrofóbicas e hidrofílicas.<sup>[14]</sup>

### **Mecanismo de libertação**

Na técnica da microencapsulação o núcleo está isolado do meio externo, deste modo é possível que a libertação do núcleo ocorra no local e no momento desejado, na quantidade e no período de tempo adequado.<sup>[14]</sup>

Há diversos fatores que interferem na velocidade de libertação das substâncias encapsuladas, estando estes relacionados com a interação entre o núcleo e o agente encapsulante. Entre estes fatores podem destacar-se a proporção entre o agente encapsulante e o núcleo, a volatilidade do núcleo, a viscosidade e a natureza do agente encapsulante.<sup>[14]</sup>

O tipo de geometria das partículas do núcleo e, principalmente, da parede determinam o mecanismo de libertação da matéria ativa.<sup>[14]</sup>

Quando se utilizam agentes encapsulantes hidrossolúveis, ocorre, normalmente, uma liberação mais rápida da matéria ativa, e em agentes hidrofóbicos mais lenta. Na tabela X estão descritos os possíveis mecanismos de liberação da matéria ativa, com alguns exemplos de agentes encapsulantes, de acordo com a sua solubilidade.<sup>[14]</sup>

**Tabela 3.2** - Exemplos de agentes encapsulantes e os possíveis mecanismos de liberação.<sup>[14]</sup>

<b>Agentes encapsulantes</b>	<b>Mecanismo de liberação</b>
<b>Solúveis em água</b>	
Alginate; carragena; caseinato; celulose modificada; quitosano; gelatina; goma xantana; goma arábica; látex; polietilenoglicol; óxido de polietileno; polipectano; álcool polivinílico; amido; açúcar derivatizado.	Mecânico
Alginate; carragena; caseinato; celulose modificada; gelatina; látex; polietilenoglicol; óxido de polietileno; polipectato; álcool polivinílico; açúcar derivatizado.	Dissolução
Açúcar derivatizado.	Químico
Goma xantana; goma arábica; polietilenoglicol; óxido de polietileno; açúcar derivatizado.	Térmico
<b>Insolúveis em água</b>	
Etilcelulose; polímero de etileno-vinil acetato; álcoois gordos; ácidos gordos; resinas de hidrocarbonetos; ftalato de hidroxipropil metilcelulose; mono, di e triacigliceróis; parafina; ceras naturais; polianidridos; polibuteno; ácido poli(láctico-co-glicólico); polietileno; ésteres de polimetacrilato; ftalato de polivinil-acetato.	Mecânico
Polianidridos; ácido poli (láctico-co-glicólico)	Dissolução
Polímero de etileno-vinil acetato; álcoois gordos; ácidos gordos; resinas de hidrocarbonetos; mono, di e triacigliceróis; parafinaceras naturais; polibuteno; polietileno, poliuretano e poliureia.	Térmico
Álcoois gordos, ácidos gordos, ftalato de hidroxipropil metilcelulose, ácido poli (láctico-co-glicólico); ésteres de polimetacrilato; ftalato de polivinil-acetato, poliuretano e poliureia.	Químico

Existem portanto vários mecanismos para libertar a substância ativa das microcápsulas, como a liberação passiva por difusão, e a ativada por solvente, biodegradação, variação temperatura ou a alteração do pH.<sup>[14]</sup>

- **Libertação controlada por difusão** – Existem dois tipos de sistemas, os de reservatório e os matriciais. Nos sistemas de reservatório o núcleo, que se encontra rodeado pela membrana polimérica, difunde-se lentamente através desta. A taxa de difusão e a de libertação dependem das propriedades químicas do núcleo interno e das propriedades químicas e físicas do agente encapsulante.

No sistema matricial, o núcleo está uniformemente disperso ou dissolvido na matriz polimérica, e a taxa de libertação é controlada pela taxa de difusão do núcleo através dessa mesma matriz.<sup>[14]</sup>

- **Libertação ativada por solvente** - Existem dois sistemas, o de libertação controlada pela pressão osmótica, e o sistema controlado pela absorção de água.<sup>[14]</sup>

Os primeiros consistem em reservatórios de volume constante constituídos por um invólucro de uma membrana polimérica semi-permeável, com um orifício, com o interior cheio de substância ativa no estado sólido e uma solução saturada da substância encapsulada. A pressão osmótica, formada devido à diferença de concentrações da substância encapsulada no exterior e interior do dispositivo, força desta forma a solução saturada no interior a sair pelo orifício presente na membrana.<sup>[14]</sup>

No segundo sistema a substância a encapsular encontra-se dispersa ou dissolvida numa matriz polimérica constituída por um polímero hidrofílico reticulado (hidrogel). Estas matrizes conseguem absorver uma grande quantidade de água sem se dissolverem, no entanto, a taxa de libertação da substância ativa é essencialmente controlada pela taxa de absorção da matriz polimérica.<sup>[14]</sup>

- **Libertação ativada por biodegradação** –Agentes encapsulantes como proteínas ou lípidos, podem ser degradados por enzimas, proteases e lipases.<sup>[14]</sup>
- **Libertação controlada por alterações dos valores de pH** – Alterações da solubilidade do material encapsulante quando este está na presença de meios com diferentes valores de pH.<sup>[14]</sup>
- **Libertação ativada por variação da temperatura** – A libertação ocorre através de alterações na temperatura, com consequente modificação do estado físico do material encapsulante, assim como, da velocidade de libertação.<sup>[14]</sup>

Pode existir a libertação sensível à temperatura, que está relacionada com o material que expande quando atinge a temperatura crítica, e a libertação ativada por fusão, que está relacionada com a fusão do material encapsulante quando a temperatura aumenta.<sup>[14]</sup>

Na prática a libertação resulta na combinação de vários mecanismos que atuam simultaneamente, pois na maioria dos casos não existe apenas um mecanismo dominante.<sup>[22]</sup>

## Emulsões

A microencapsulação está diretamente associada ao fenómeno de emulsificação, sendo portanto essencial falar de emulsão, das suas características, e a importância das mesmas para muitas das técnicas de microencapsulação.<sup>[23]</sup>

Uma emulsão é composta por duas fases, óleo e água, imiscíveis. Através de uma deformação mecânica é possível dispersar uma das fases (fase dispersa) na outra fase (fase contínua), de modo a formar pequenas gotas dispersas. São estas gotas que irão formar as microcápsulas. Assim, é importante obter uma emulsão estável onde as gotas possuam um tamanho uniforme e constante. Uma emulsão em que a fase dispersa é um óleo e a fase contínua é aquosa designa-se por emulsão óleo em água (o/w), ao passo que o inverso se designa por emulsão água em óleo (w/o).<sup>[23]</sup>

Existem atualmente vários métodos para formar uma emulsão, como homogeneizadores, ultrassons, aerossol para líquido, e agitação mecânica, sendo este último o mais utilizado nível industrial. Para a formação da emulsão é necessário romper a interface entre as duas fases imiscíveis. A agitação mecânica por si só não é suficiente para formar cápsulas micrométricas, e para tal, é necessário diminuir a tensão superficial, algo que é atingido através do uso de surfactantes.<sup>[23]</sup>

### Existem várias propriedades a ter em conta numa emulsão:

- **Capacidade da emulsão:** máxima quantidade de fase dispersa que se pode ter sem obter agregação;<sup>[23]</sup>
- **Estabilidade da emulsão:** caracterizada pela separação das fases, que é influenciada principalmente pelo fenómeno de sedimentação. A diferença de densidades entre as duas fases promove a sua separação, pois a fase menos densa tende a migrar para o topo da emulsão.<sup>[23]</sup>
- **Tamanho das gotas:** o tamanho das gotas influencia diretamente o tamanho final das microcápsulas.<sup>[23]</sup>

Para ajudar a obter uma emulsão estável utilizam-se surfactantes (estabilizadores/tensioativos).<sup>[23]</sup>

### Métodos de Microencapsulação

A escolha do método mais adequado depende do tipo do material ativo, da aplicação e do mecanismo de libertação desejado para a sua ação. A diferença básica entre os métodos está no tipo de revestimento do material ativo pelo agente encapsulante, uma vez que a combinação entre estes dois pode ser de natureza física, química ou físico-química.<sup>[14]</sup>

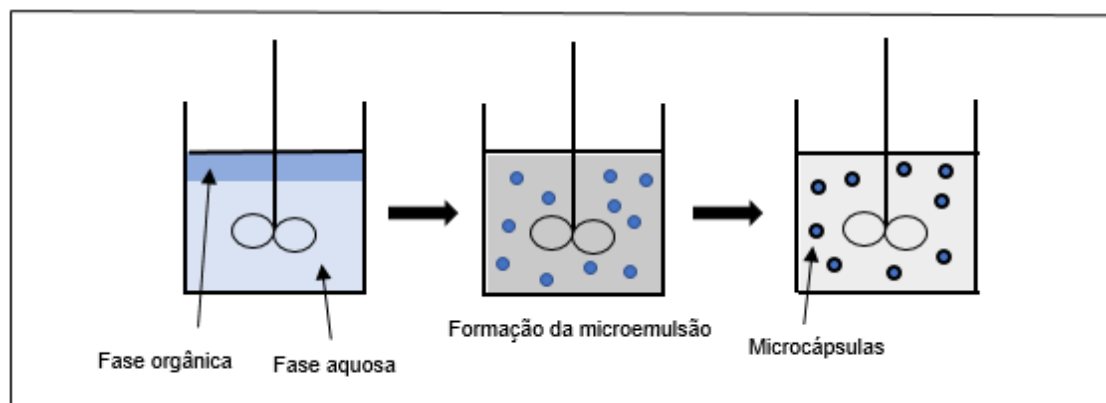
**Tabela 3.3** – Métodos utilizados na elaboração das micropartículas.<sup>[14] [24]</sup>

Métodos de Microencapsulação	Estado do material do núcleo	Tamanho da partícula (µm)
<b>Natureza Química</b>		
• Polimerização interfacial	Líquido	1 - 1500
• Polimerização in situ	Líquido	1 - 1500
<b>Natureza Física</b>		
• Spray drying	Líquido/sólido	6000
• Extrusão centrífuga de orifícios circulares	Líquido/sólido/gasoso	125 - 3000
• Pan coating	Sólido	600 - 5000
• Leito fluidizado	Sólido	>100
<b>Natureza Físico-Química</b>		
• Coacervação	Líquido/sólido	3 - 3500
• Emulsificação/Evaporação do Solvente	Líquido/sólido	5 - 5000

## Métodos químicos

### Polimerização interfacial

A polimerização interfacial baseia-se na polimerização de monómeros reativos na interface de duas fases imiscíveis. Nesta técnica, dois monómeros reativos são dissolvidos separadamente em líquidos imiscíveis, um é solúvel na fase aquosa e o outro na orgânica. Posteriormente a fase orgânica é dispersa na aquosa, juntamente com o agente a encapsular. Os monómeros reagem entre si na interface das duas fases formando uma película polimérica.<sup>[14]</sup>



**Figura 3.9** - Esquema de polimerização interfacial.<sup>[18]</sup>



A polimerização interfacial é o método mais comum para a encapsulação de pesticidas, e permite encapsular usando uma grande variedade de polímeros como poliuretano, poliureia, poliamida e poliéster.

### **Vantagens**

- É simples;
- Económico;
- Fácil de industrializar;
- É possível controlar o tamanho e a espessura do revestimento das partículas produzidas.

### **Desvantagens<sup>[25]</sup>**

- Toxicidade dos monómeros que reagem;
- Elevada permeabilidade do revestimento;
- Fragilidade das membranas obtidas.

### **Polimerização *in situ***

Na polimerização *in situ* a membrana é formada através da polimerização dos monómeros adicionados à reação. A polimerização dá-se apenas na fase contínua e não na interface entre o núcleo e a fase contínua.<sup>[14]</sup>

### **Vantagens<sup>[26]</sup>**

- Utilização de polímeros pouco solúveis.

### **Desvantagens<sup>[26]</sup>**

- Formação de oligómeros se a polimerização for incompleta.

## **Métodos físicos**

### **Spray drying**

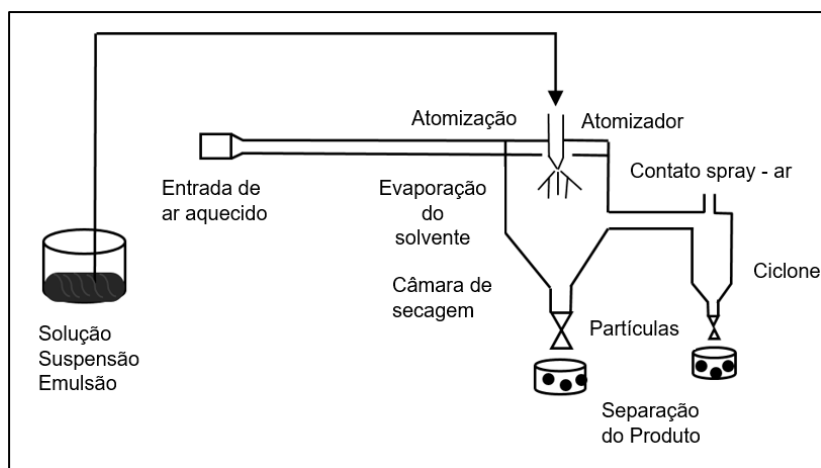
Na técnica de Spray drying a substância ativa a encapsular é homogeneamente dispersa ou dissolvida numa solução aquosa ou numa dispersão que contém o agente encapsulante, onde o sistema é atomizado numa corrente de ar quente. Posteriormente ocorre a evaporação do solvente, obtendo-se assim uma rápida solidificação das gotículas. Neste processo a solução é bombeada até ao atomizador, onde é aspergida na forma de névoa de gotículas (spray), até à câmara de secagem. A evaporação do solvente ocorre neste compartimento, onde as gotas líquidas passam a partículas sólidas secas sendo depois recolhidas no ciclone ou em outro sistema de coleta de pó.<sup>[14]</sup>

### Vantagens<sup>[27]</sup>

- Produção de matéria com boa solubilidade;
- Alta estabilidade dos materiais obtidos;
- Bom rendimento do processo;
- Baixo custo de operação.

### Desvantagens<sup>[27]</sup>

- Limita a escolha do encapsulante (baixa viscosidade em altas concentrações);
- Não é uma boa técnica para materiais sensíveis ao calor (enzimas);
- Custo do equipamento;
- Não produz partículas de tamanhos uniformes.



**Figura 3.10** - Esquema de Spray drying.<sup>[14]</sup>

Neste, o material ativo a ser encapsulado é misturado à solução do composto que constitui o material encapsulante, formando uma emulsão. Posteriormente é atomizado dentro do secador, ocorrendo evaporação do líquido da solução do agente encapsulante com a formação da membrana à volta das gotas do material ativo.<sup>[14]</sup>

### Extrusão centrífuga com múltiplos orifícios

A técnica de extrusão envolve a dispersão da substância ativa a encapsular na massa fundida do agente encapsulante. Esta dispersão passa através de um extrusor rotativo contendo uma matriz com diversos orifícios, para um banho frio de líquido desidratante (ex: isopropanol). Enquanto realiza este trajeto, o movimento do ar parte o material do núcleo em pequenas gotas esféricas, sendo a parede de cada uma delas revestida de uma forma contínua com o agente

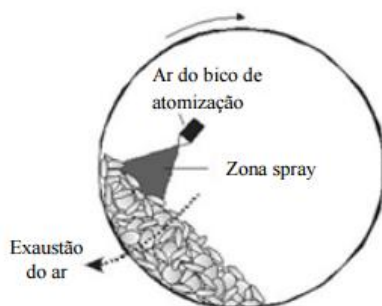
encapsulante. Dependendo das propriedades do agente encapsulante, a solidificação deste pode ocorrer por arrefecimento ou por contacto do material com o líquido desidratante. Nesta etapa é removida qualquer porção oleosa da superfície. Os filamentos do material extrusado são partidos em fragmentos mais pequenos, separados e secos recorrendo a um agente antiaglomerante (ex: tripoliifosfato de cálcio).<sup>[25]</sup>

### Vantagens<sup>[25]</sup>

- Barata;
- Técnica simples;
- Condições suaves que não agredem o material a ser encapsulado.

### Pan coating

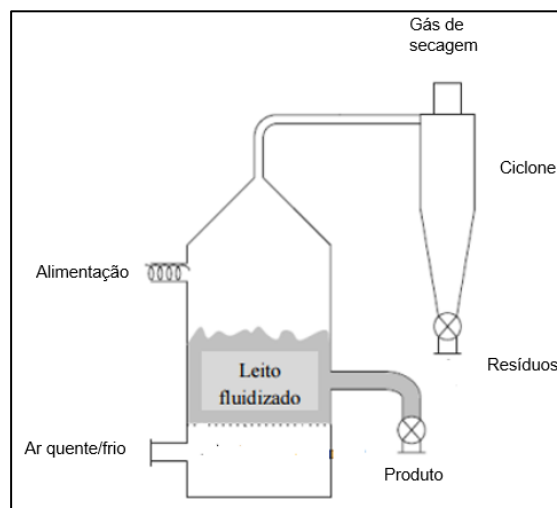
Este método é usado essencialmente na indústria farmacêutica e baseia-se na rotação de um tambor concêntrico, onde as partículas, também em rotação, são revestidas lentamente com o agente encapsulante. Este material de parede pode estar sob a forma de solução ou então ser pulverizado para as partículas. O processo Pan coating necessita que haja um controlo da temperatura. O diâmetro e a velocidade do tambor, o tamanho do núcleo ou o tempo de revestimento das microcápsulas são alguns dos fatores que influenciam este processo.<sup>[14]</sup>



**Figura 3.11** - Imagem ilustrativa do método Pan Coating.<sup>[14]</sup>

## Leito fluidizado

Na microencapsulação por leito fluidizado os componentes utilizados para formular são colocados num reator de leito fluidizado, onde uma corrente de ar quente, é forçada a atravessar as partículas sólidas do agente a encapsular, a alta velocidade, formando o leito fluidizado. No interior da câmara de revestimento, as partículas sólidas do núcleo são revestidas por nebulização de uma solução, emulsão, dispersão do agente encapsulante com temperatura e humidade controladas.<sup>[14]</sup>



**Figura 3.12** - Esquema de leito fluidizado.<sup>[14]</sup>

## Vantagens<sup>[14]</sup>

- As partículas podem ser revestidas com praticamente qualquer tipo de agente encapsulante, possibilitando uma grande variedade de formas de libertação controlada.

## Desvantagens<sup>[14]</sup>

- Exige, normalmente, uma quantidade significativa da substância a encapsular.

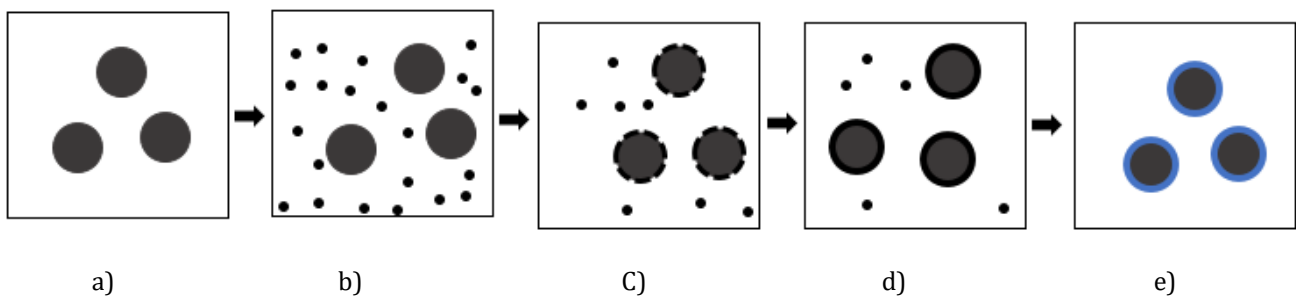
## Método físico-químico

### Coacervação

A técnica de microencapsulação mais antiga e uma das mais utilizadas envolve a separação de fases por coacervação. Esta técnica consiste na deposição do polímero à volta do agente ativo a ser revestido pela alteração das características físico-químicas do meio, tais como a temperatura, a força iónica, o pH ou a polaridade. A coacervação pode ser realizada num meio aquoso ou orgânico, dependendo das propriedades físico-químicas do polímero que será utilizado e do material a ser encapsulado. Este processo segue várias etapas:<sup>[14]</sup>

- Dispersão do agente ativo a ser encapsulado numa solução polimérica;
- Indução da coacervação, formando gotículas de coacervado;
- Deposição das gotículas de coacervado em torno dos núcleos contendo o princípio ativo;
- Coalescência das gotículas de coacervado para formar uma camada polimérica;
- Endurecimento da camada polimérica por meio da difusão do solvente, adição de um agente reticulante, mudança de temperatura etc.

Após estas etapas as microcápsulas obtidas são separadas do sistema por centrifugação ou filtração.<sup>[14]</sup>



**Figura 3.13** - Representação esquemática de micropartículas por coacervação. (a) Gotas dispersas na solução polimérica. (b) Indução da coacervação, formando gotículas de coacervado. (c) Deposição das gotículas de coacervado em torno dos núcleos contendo o princípio ativo. (d) Coalescência das gotículas de coacervado para formar uma camada polimérica e (e) Endurecimento da camada polimérica por meio da difusão do solvente.<sup>[28]</sup>

#### Vantagens<sup>[28]</sup>

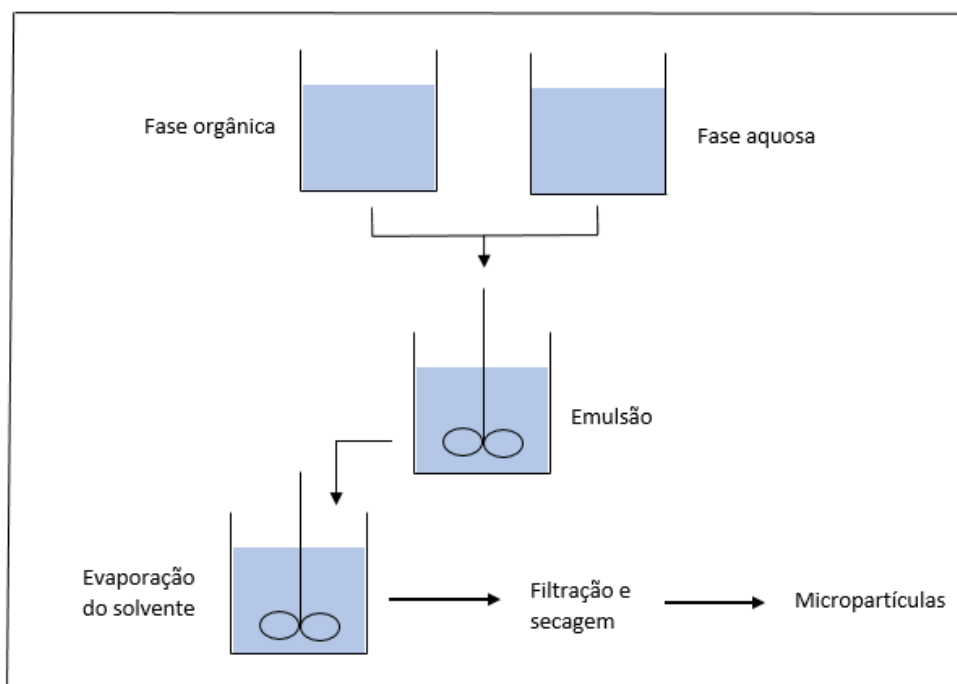
- Versatilidade;
- Eficiente controlo no tamanho da partícula;
- Possibilidade de se trabalhar com biopolímeros com ausência de solventes orgânico.
- Condições brandas de temperatura no processamento

#### Desvantagens<sup>[25] [29]</sup>

- Aglomeração de partículas;
- Necessidade de grandes quantidades de solvente orgânico;
- Dificuldade no aumento de escala.

### Emulsificação/Evaporação do Solvente

No método evaporação por solvente, o agente ativo e o encapsulante são dissolvidos num solvente orgânico. Após essa dissolução, ocorre uma segunda etapa, a emulsão desta fase orgânica (fase dispersa) numa fase aquosa, designada de fase contínua. A extração do solvente dá-se então da fase dispersa para a contínua, sendo que a evaporação do solvente ocorre através do aumento de temperatura, permitindo assim a presença de partículas sólidas na fase dispersa, ou seja, das microcápsulas. As microcápsulas passam por um processo de filtração e secagem, eliminando o solvente residual.



**Figura 3.14** - Esquema ilustrativo do método Evaporação do Solvente.<sup>[14]</sup>

#### Vantagens<sup>[14]</sup>

- Simplicidade de execução, requerendo apenas a seleção adequada dos solventes, emulsificantes e condições de agitação.

#### Desvantagens<sup>[14]</sup>

- Um aumento da temperatura de evaporação origina um aumento do tamanho das microcápsulas e diminui a eficiência da encapsulação e o rendimento do processo.

## Aplicação dos microencapsulados nos Agroquímicos

A utilização de agroquímicos é uma prática indispensável na proteção de cultivos, contra pragas, doenças e ervas daninhas. Cada vez mais, devido ao elevado grau de toxicidade dos produtos usados na agricultura são utilizados os microencapsulados, uma vez que estes possuem várias vantagens, pois permitem que as substâncias ativas (pesticidas) sejam libertadas ao longo do tempo e com maior segurança ao aplicador, reduzindo o impacto no ambiente e na saúde humana. Desta forma, os agricultores podem aplicar os pesticidas com menor frequência, em vez de várias aplicações de concentrações muito elevadas.

Os pesticidas microencapsulados são misturados com água e são pulverizados da mesma maneira que outras formulações pulverizáveis. Após essa pulverização, a parede da cápsula quebra-se e liberta-se lentamente o ingrediente ativo.<sup>[30]</sup>

## Agroquímicos encapsulados

Como já foi referido os cuidados a ter com o meio ambiente, de forma a preservá-lo são uma preocupação, por isso cada vez mais apostam em produtos microencapsulados.

Existem uma vasta gama de pesticidas encapsulados. Na tabela em baixo encontram-se alguns exemplos com o respetivo método de microencapsulamento.

**Tabela 4.1** – Diferentes agroquímicos e respetivos métodos.<sup>[14]</sup>

<b>Agro-químicos encapsulados (matéria ativa)</b>	<b>Tipo de Pesticida</b>	<b>Agente encapsulante</b>	<b>Método</b>
<b>Trifluralina</b> <sup>[31]</sup>	Herbicida	Copolímero amido-ureia (poliureia e poliamida)	Polimerização interfacial
<b>Norfluazon</b> <sup>[32]</sup>	Herbicida	Etilcelulose	Evaporação do solvente
<b>Etil (2E,4Z)- 2,4 decadienoato</b>	Inseticida	Poliamida	Polimerização interfacial
<b>Óleo essencial de citrus</b> <sup>[33]</sup>	Inseticida	Quitossina	Coacervação
<b>Alacloro</b> <sup>[34]</sup>	Herbicida	Etilcelulose	Evaporação do solvente

A microencapsulação tem vindo a desenvolver-se cada vez mais apostando na utilização de pesticidas biológicos, como o *Bacillus thuringiensis israeliensis* e o *Trichoderma harzianum*, que foram encapsulados em dois tipos de polímeros naturais como alginatos, ou polímeros sintéticos, como polietileno.<sup>[14]</sup>

Outro avanço corresponde à introdução do termo Reguladores de Crescimento de insectos (RCI). O uso de RCI, como por exemplo o piriproxifem, tem vindo a aumentar. A principal vantagem dos RCI é a sua não toxicidade em relação aos mamíferos, pois têm como alvo apenas os insetos.<sup>[14]</sup>

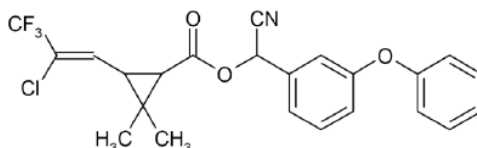


#### 4. Microencapsulado - JUDO®

Na Sapec, na fábrica dos inseticidas/fungicidas, existe uma instalação específica onde é produzido JUDO®, um inseticida à base de lambda-cialotrina da família química dos piretróides, utilizado para controlar grandes espectros de pragas de insetos, como por exemplo afídios, escaravelhos da batateira, tripses, larvas de Lepidoptera e larvas de coleóptera.

Este inseticida atua por contato e ingestão tanto ao nível do sistema nervoso como modular dos canais de sódio dos insetos. Devido à sua natureza lípofila, penetra nos tecidos biológicos, mais particularmente a cutícula do inseto, interrompendo a condução nervosa num curto espaço de tempo. Isto conduz à cessação de alimentação, perda de controlo muscular, paralisia e eventual morte. A proteção adicional da cultura é proporcionada pelo efeito repelente muito forte do inseticida em relação aos insetos.

É eficaz em baixas concentrações de aplicação contra pragas de insetos importantes numa vasta gama de culturas, incluindo algodão, soja, horticulturas, tomate, batateira, trigo, cevada, milho, sorgo, vinhas, fruticulturas, entre outras.<sup>[35]</sup>



**Figura 4.1** - Lambda-Cialotrina.

A lambda-cialotrina está presente na formulação sob a forma de suspensão de cápsulas, o que permite uma libertação controlada do inseticida, possibilitando uma elevada persistência de ação no controlo das pragas. Por outro lado, é sabido que o piretróide lambda-cialotrina é irritante ao nível cutâneo, e estando encapsulado diminui o risco de exposição do aplicador ao mesmo, proporcionando um ambiente mais seguro.<sup>[36]</sup>



**Figura 4.2** – Logotipo do JUDO.<sup>[35]</sup>

#### Vantagens na utilização de piretróides

Estes compostos apresentam um amplo espectro de atividade, ação rápida, eficiência em baixa dose, baixo poder residual no ambiente e, adicionalmente, é praticamente atóxico para mamíferos, quando comparados a outros inseticidas.<sup>[37]</sup>

#### **4.1. Processo de Fabrico do JUDO®**

A formulação do JUDO® engloba várias etapas e utiliza várias matérias-primas.

A matéria-prima lambda é muito perigosa, tal como se pode verificar ao consultar a ficha de dados de segurança em anexo (14.5), e por isso requer a utilização de material específico durante o seu manuseamento, como fato e a máscara panorâmica ilustrados nas imagens em baixo.



a)



b)

**Figura 4.3** - Material específico para a formulação do Judo – a) Fato especial descartável e b) máscara panorâmica.

##### **4.1.1. Matérias-primas utilizadas para a formulação:**

As matérias-primas utilizadas para a formulação do Judo foram ocultadas por razões confidenciais.

##### **4.1.2. Função de cada componente**

Cada componente tem uma função muito importante e imprescindível para a realização do produto final.

A tabela 4.2 com função de cada componente foi retirada por motivos de confidencialidade.

#### **4.1.3.Diagrama do Processo**

Na figura 4.4 encontra-se representado o diagrama do processo do Judo.

A figura 4.4 foi retirada por motivos de confidencialidade.

#### **4.1.4. Equipamentos**

##### **Depósitos utilizados para a formulação**

Depósito fase orgânica

Depósito fase aquosa I

Depósito fase aquosa II

Depósito fase orgânica + aquosa

Depósito fase de cozedura

#### **3 Bombas pneumáticas**

##### **Estrutura de manuseamento da Lambda-cialotrina**

Tal como já foi referido a lambda-cialotrina é perigosa, e por isso para o seu manuseamento é utilizada a estrutura representada na figura 4.5.

A figura 4.5 foi retirada por motivos de confidencialidade.

O utilizador coloca a embalagem da lambda pela porta representa em a), e as mãos nas luvas que estão nas duas aberturas em b) para abrir a embalagem, sendo esta depois colocada no saco de plástico, tal como se pode observar em c). A estrutura permite que não haja contato direto com a lambda-cialotrina.

#### **Depósitos**

Nas imagens em baixo podem-se observar os depósitos onde são formuladas as várias fases, a aquosa I, a orgânica, aquosa II e a de cozedura.

A figura 4.6 foi retirada por motivos de confidencialidade.

Todos os depósitos possuem um agitador. O depósito da fase de cozedura tem resistências, uma vez que este precisa de aquecer o produto.

## **Bombas pneumáticas**

São utilizadas bombas pneumáticas na formulação de judo, funcionando como equipamento auxiliar.

## **Auxiliares**

## **Lavador de Gases**

Na instalação de formulação de Judo existe um lavador de gases que vai absorver os vapores libertados pela lambda e lavá-los para depois irem para a atmosfera sem serem prejudiciais.

### **4.1.5. Formulação**

A formulação do Judo engloba 6 etapas:

- **1ª etapa** – Preparação da Fase Aquosa I
- **2ª etapa** – Preparação da Fase Orgânica
- **3ª etapa** – Recirculação (Fase aquosa I + Fase orgânica)
- **4ª etapa** – Preparação da fase Aquosa II
- **5ª etapa** – Fase de Cozedura
- **6ª etapa** - Acabamento

### **4.1.6. Formação das partículas**

A junção dos dois líquidos imiscíveis dá origem à formação de partículas. Existe uma força que faz com que cada um deles resista à fragmentação em partículas menores chamada tensão interfacial.

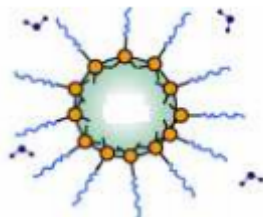


Figura 4.10 - Formação das partículas.<sup>[39]</sup>

A formação de gotículas faz com que haja uma menor área interfacial de líquido por unidade de volume.

#### 4.1.7. Método de Microencapsulamento - Polimerização interfacial: Microcápsula de poliuretano

Na fase de cozedura ocorre a reação de polimerização interfacial. Cria-se uma emulsão de duas fases imiscíveis (fase aquosa + fase orgânica), em que o agente ativo (lambda) está

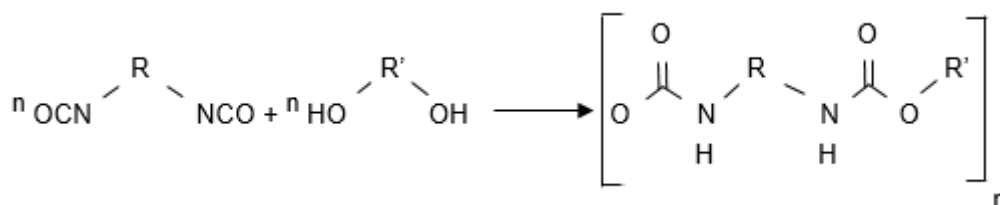


Figura 4.11 – Reação química do polioliol com o isocianato.<sup>[40]</sup>

A reação entre os dois monómeros formando o poliuretano é exotérmica.<sup>[43]</sup>

Esta reação de polimerização interfacial garante deste modo a estabilidade do produto e a segurança dos utilizadores.

#### 4.1.8. Tamanho das micropartículas

Por motivos de confidencialidade retirou-se o tamanho das micropartículas de Judo.

#### 4.1.9. Gama de valores do Judo (lambda- cialotrina 100 g/L) referentes aos testes de controlo de qualidade

A Organização Mundial de Saúde (OMS) estabelece especificações para formulações relacionadas com pesticidas para a saúde pública.

Na tabela 6.3 é possível ver a gama de valores de cada teste de controlo de qualidade do produto, e como se pode constatar a gama de valores da Sapec é muito mais restrita do que a da OMS, o que significa que a Sapec é muito rigorosa.

**Tabela 6.3** – Testes do controlo de qualidade e respetivas gamas de valores dos mesmos.<sup>[44]</sup> <sup>[45]</sup>

Testes	Gama de valores da Sapec	Gama de valores da OMS <sup>[44]</sup>	CIPAC <sup>[45]</sup>
Substância Ativa	Confidencial	90 – 110 g/L	[454/TCM/3]
Suspensão		Mínimo 75%	MT 184
Densidade			
pH		4,5 - 9	MT 75,3
Viscosidade			MT 192
Estabilidade de dispersão		Mínimo 90%	MT 160
Espumas		5 mL	MT 47,3
Granulometria via húmida 45		≤ 0,1 %	MT185

A descrição pormenorizada de cada um destes testes realizados no LCQ encontra-se no capítulo 6 (Materiais e Métodos).



## **5. Parâmetros analisados e testes realizados**

Foram analisados diversos parâmetros que influenciam o processo relativamente a cada fase e ao produto final. Estes parâmetros foram estudados quer ao nível da fábrica quer ao nível laboratorial.

### **5.1. Fatores que influenciam o processo de Produção**

Na fábrica existem vários fatores que influenciam o processo.

#### **5.1.1. Testes realizados**

Foram realizados diversos testes na fábrica, tal como se pode ler na tabela 5.1.

Por motivos de confidencialidade retirou-se a tabela 5.1.

### **5.2. Laboratório – Parâmetros e características relevantes do Processo**

Na formulação do Judo existem vários parâmetros e características relevantes no processo.

#### **5.2.1. Experiências realizadas no laboratório em cada fase e respetivas descrições experimentais**

Realizaram-se várias experiências na fase orgânica, na aquosa I, na junção da fase orgânica com a aquosa I, na aquosa II e na reação de polimerização de modo a analisar a influência de cada parâmetro e etapa.

No anexo 14.1. encontram-se discriminadas as matérias-primas com as respetivas quantidades utilizadas e as descrições experimentais para formular cada experiência.

#### **5.2.2. Fase orgânica**

Na fase orgânica realizaram-se três experiências tal como se pode observar na tabela abaixo.

Por motivos de confidencialidade retirou-se a tabela 5.3.

#### **5.2.3. Fase Aquosa I**

Na tabela 5.4 encontram-se representadas as experiências realizadas na fase aquosa I.

Por motivos de confidencialidade retirou-se a tabela 5.4.



#### **5.2.4.Junção da Fase orgânica com a aquosa I**

Na junção da fase orgânica com a aquosa I foram realizadas três experiências que se encontram descritas de seguida.

Por motivos de confidencialidade retirou-se a tabela 5.5.

#### **5.2.5.Fase aquosa II**

De modo a constatar como cada parâmetro afetava a fase aquosa II realizaram-se três experiências alterando a temperatura e a agitação como se pode observar na tabela 5.6.

Por motivos de confidencialidade retirou-se a tabela 5.6.

#### **5.2.6.Reação de polimerização**

Na tabela 5.7 encontram-se representadas as experiências realizadas para reação de polimerização, alterando a temperatura e o tempo de duração da reação.

Por motivos de confidencialidade retirou-se a tabela 5.7.



## 6. Materiais e Métodos

De modo a se conseguir quantificar as amostras dos produtos recolhidos ao longo do estágio foi necessário recorrer a algumas técnicas e equipamentos.

### 6.1.1. Técnicas de análise

Foram utilizadas diversas técnicas de caracterização para analisar os vários parâmetros.

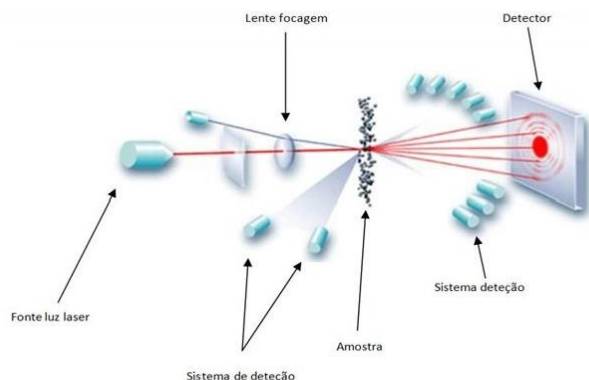
A microscopia ótica permite avaliar o tamanho e forma das partículas, a técnica de difração de raios laser calcular a distribuição de tamanhos das mesmas e a cromatografia gasosa (GC-FID) permite analisar o teor da substância ativa e a matéria ativa livre, ou seja, que não encapsula.

**Tabela 6.1** – Parâmetros analisados e respetivas técnicas.

Parâmetros	Técnicas de análise
Tamanho e forma das partículas	Microscopia Ótica
Distribuição de tamanho das partículas	Espectroscopia de difração laser, equipamento Mastersizer (Malvern)
Teor e lambda livre	Cromatografia Gasosa (GC-FID)

### Análise do tamanho das partículas

Atualmente, um método bastante utilizado e eficaz na determinação das micropartículas é a difração a laser através do aparelho da Malvern, Mastersizer. Este aparelho permite analisar uma variedade de tamanhos, desde poucos nanómetros a alguns milímetros. Este método é muito vantajoso na medida em que se trata de um processo rápido, de fácil operação, de grande precisão e reprodutibilidade dos resultados e automatização do processo (calibração, medição e limpeza).

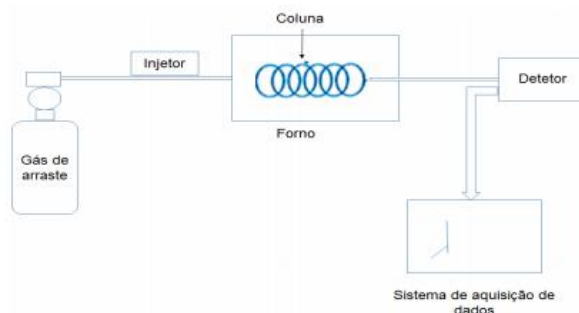


**Figura 6.1** - Representação esquemática do equipamento Mastersizer para a determinação do tamanho da partícula, por difração laser.<sup>[46]</sup>

A difração laser mede as distribuições de tamanho das partículas por medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra. Partículas grandes dispersam a luz em pequenos ângulos em relação ao feixe de laser e partículas pequenas dispersam a luz em ângulos grandes, como ilustrado na figura 6.1. Os dados sobre a intensidade da dispersão angular são então analisados para calcular o tamanho das partículas responsáveis por criar o padrão de dispersão, com base na teoria de difusão da luz de Mie. O tamanho das partículas é indicado como o diâmetro de uma esfera de volume equivalente.<sup>[47]</sup>

### **Cromatografia Gasosa (GC-FID)**

Esta técnica permite a separação dos componentes de misturas de substâncias voláteis. Um cromatógrafo gasoso apresenta na sua constituição, um ou mais injetores, um forno que suporta a coluna cromatográfica e um ou mais detetores. Em cromatografia gasosa as amostras são introduzidas no injetor por intermédio de uma seringa. A amostra é arrastada pela fase móvel (gás de arraste) ao longo da coluna cromatográfica. Pela aplicação de um programa de temperatura do forno os diferentes compostos são separados. Ao longo da coluna cromatográfica os compostos deslocam-se a velocidades influenciadas não só pelo grau de interação com a fase estacionária, mas também pelo ponto de ebulição. Assim, as espécies que apresentam menor afinidade com a fase estacionária têm tendência a eluir mais cedo e, conseqüentemente, apresentar um tempo de retenção inferior. À medida que as substâncias eluem da coluna cromatográfica são detetadas pelo sistema detetor. <sup>[48]</sup>



**Figura 6.2** - Representação esquemática do equipamento de Cromatografia Gasosa (GC-FID).<sup>[46]</sup>

A Cromatografia Gasosa GC-FID permitiu averiguar a eficiência de encapsulação do princípio ativo. Os valores que constam nos cálculos elaborados para esse fim foram baseados nas áreas dos picos dos cromatogramas fornecidos pela interface do equipamento para cada ensaio.<sup>[46]</sup>

### **Quantificação da encapsulação do princípio ativo**

O teor de lambda livre não deve exceder os 4% (MT 189, CIPAC).

### **Teste de estabilidade acelerado**

Num teste de estabilidade acelerado a amostra de formulação é armazenada numa estufa durante 2 semanas a  $54 \pm 2^{\circ}\text{C}$  e as suas propriedades físico-químicas e técnicas são comparadas com as de uma amostra do mesmo lote que não foi submetida ao teste. Este teste pretende representar uma simulação do comportamento de uma formulação após um período de 2 anos de armazenamento.

#### **6.1.2. Testes de controlo de qualidade**

Foram feitas diversas análises pelo laboratório de controlo de qualidade da Sapec para analisar a qualidade das várias amostras recolhidas.

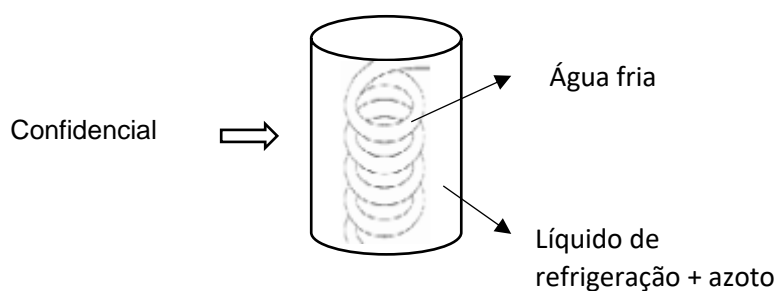


## 7. Descrição de equipamentos, parâmetros e etapas que influenciam o processo

### 7.1. Funcionamento equipamento I

Por motivos de confidencialidade retirou-se o nome do equipamento utilizado.

Impedir que o produto não aqueça permite que as partículas não aglomerem e portanto, não aumentem as suas dimensões.



**Figura 7.3** - Compartimento com o respetivo nível de líquido de refrigeração e esquema de funcionamento.

### 7.2. Filtração

É importante garantir que quando se está a formular o produto não hajam impurezas e para tal é necessária e fundamental a utilização de filtros.

No entanto pode haver impurezas que passam, ou por terem tamanhos inferiores aos dos filtros, ou porque o próprio filtro acaba por expandir um pouco deixando passar algumas substâncias indesejadas ou devido à pressão exercida pela bomba pneumática.

### 7.3. Temperatura e tempo

Por motivos de confidencialidade retirou-se a descrição do subcapítulo 7.3.

#### **7.4. Agitação**

Na preparação das fases aquosa I, orgânica e aquosa II é necessário que haja agitação para garantir que exista uma mistura homogênea das diversas fases.

É importante que na 3ª, 5ª e 6ª etapa também exista agitação para assegurar que ocorre uma boa dispersão das partículas.

#### **7.5. Depósitos**

##### **7.5.1. Aquecimento**

Por motivos de confidencialidade retirou-se a descrição do subcapítulo 7.5.1.

##### **7.5.2. Lavagens**

No depósito de recirculação, onde se junta as fases orgânica com a aquosa I, alguma quantidade da mistura agarra-se às paredes, uma vez que, fica algum produto no tanque.

#### **7.6. Matéria ativa e Viscosidade**

O Judo depois de formulado e já com o acabamento nem sempre tem a concentração de matéria ativa e a viscosidade corretas sendo necessário ajustá-las.

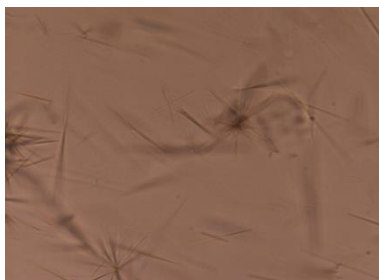


## **8. Resultados**

### **8.1. Testes Realizados na fábrica**

#### **8.1.1.Fase orgânica**

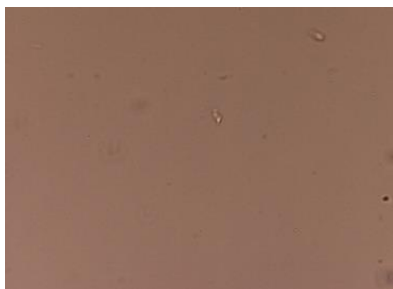
Recolheu-se uma amostra da fase orgânica da fábrica do lote U-CAA e ao observar-se no microscópio ótico, vêm-se cristais da lambda-cialotrina.



**Figura 8.1** - Imagem microscópica da fase orgânica em ampliação 40x.

#### **8.1.2.Fase aquosa**

Observou-se ao microscópio ótico uma amostra recolhida da fábrica da fase aquosa do lote U-CAA, onde se vêem algumas impurezas.



**Figura 8.2** - Imagem microscópica com ampliação 40x, da fase aquosa.

Como se pode observar nas figuras 8.1 e 8.2 as partículas ainda não estão formadas em cada fase individualmente, só se formam quando as duas se juntam como se pode observar nas imagens mais a frente.

#### **8.1.3.Equipamento I**

Por motivos de confidencialidade teve de se retirar o nome do equipamento utilizado.

Na formulação do Judo tem de se reduzir o tamanho das partículas de modo a obter-se a granulometria desejável das mesmas.

Recolheram-se amostras e utilizou-se o equipamento Malvern Particle sizer presente no laboratório de controlo de qualidade, obtendo-se os resultados presentes na tabela 8.1.

Por motivos de confidencialidade retirou-se a tabela 8.1.

#### **8.1.4.Recirculação**

##### **Evolução do tamanho das partículas de lote para lote com diferentes horas de recirculação**

Recolheram-se amostras do tamanho das partículas de lotes de 2015, 2016 e 2017, obtendo-se os gráficos representados na figura 8.9.

Retirou-Se a figura 8.9 por razões de confidencialidade.

Analisando os gráficos apresentados constata-se que, à medida que se produzem mais lotes, a redução no tamanho das partículas tem tendência a ser mais difícil.

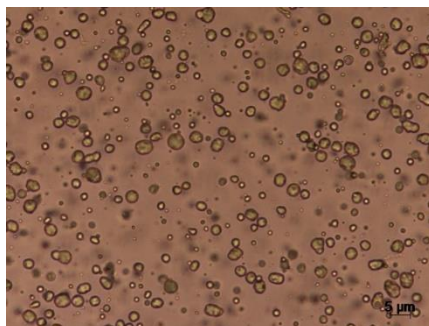
#### **Recirculação Lote U-CAA**

Recolheram-se amostras do lote U-CAA para serem analisadas no Malvern particle sizer e obtiveram-se os resultados representados na figura 8.10.

A figura 8.10 foi retirada por motivos de confidencialidade.

#### **8.1.5.Análise da morfologia das partículas do lote U-CAA após recirculação**

Na imagem em baixo é possível ver que as partículas após recirculação tem uma forma esférica irregular.



**Figura 8.11** - Imagem microscópica com ampliação 40x das partículas.

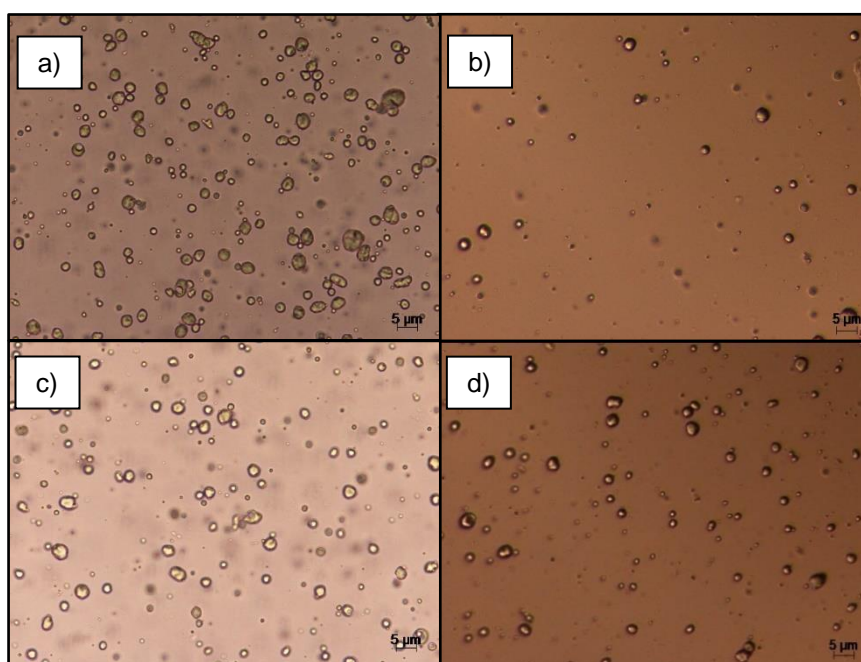
### **Fase de Cozedura - Lote U-CAA**

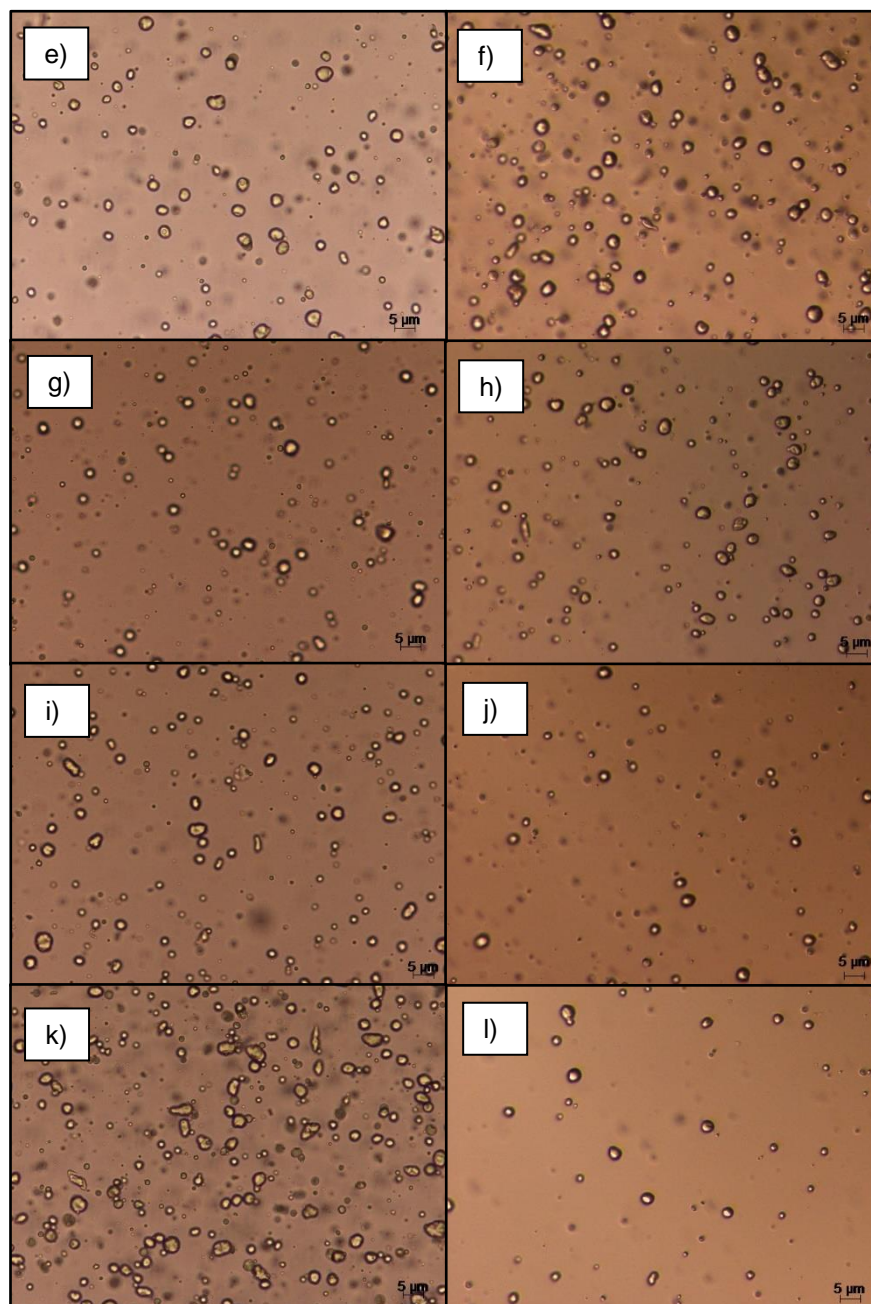
Foram recolhidas 6 amostras da fábrica de Judo do lote U-CAA da fase de cozedura a diferentes horas, onde se analisou a morfologia e o tamanho das partículas, a espessura da membrana polimérica e fizeram-se os testes de controlo de qualidade.

Os resultados destas amostras, antes e depois do teste de estabilidade acelerado, sendo portanto, 12 amostras, são apresentados de seguida.

#### **8.1.6. Análise da morfologia das partículas (Lote U-CAA)**

Através da utilização do microscópio ótico observaram-se as microcápsulas bem definidas com uma geometria esférica irregular mantendo-se com a aparência inalterada a diferentes horas antes e depois do teste de estabilidade acelerado.





**Figura 8.12** - Imagens microscópicas com ampliação 40x, das diferentes horas de cozedura antes e depois do teste de estabilidade acelerado.

### 8.1.7. Análise do tamanho de partículas (lote U-CAA)

Na figura 8.13 visualizam-se os resultados obtidos relativamente aos tamanhos das partículas do lote U-CAA .

Por razões de confidencialidade retirou-se a figura 8.13.

Das amostras recolhidas constatou-se que o tamanho não é afetado pelo passar do tempo, uma vez que, este se mantém aproximadamente constante.

### 8.1.8. Espessura da membrana polimérica

Sabendo o diâmetro médio (externo), a massa do material de parede e a massa da matéria ativa foi possível calcular a espessura da membrana das microcápsulas de poliuretano.

$$e_m = (r_m - r_c) = \left[ \left( \frac{w_s}{w_c} + 1 \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \times r_c$$

onde  $r_m$  é o raio exterior das partículas,  $r_c$  é o raio interno das partículas,  $W_s$  é a massa do material de parede e  $w_c$  é a massa do princípio ativo (lambda-cialotrina). <sup>[16]</sup>

### Espessura da membrana polimérica das amostras do Lote U-CAA

Obtiveram-se os valores apresentados na tabela 8.4, relativamente ao diâmetro e ao raio externo e interno médios.

Retirou-se a tabela 8.4 por motivos de confidencialidade.

Verifica-se que tanto o diâmetro como os raios se mantêm-se constantes a diferentes horas na fase de cozedura, antes e depois do teste de estabilidade acelerado.

Calculou-se deste modo a espessura média da parede das microcápsulas das diversas amostras, obtendo-se o gráfico da figura 8.14.

A figura 8.14 foi retirada por razões de confidencialidade.

Constata-se deste modo que a espessura da membrana polimérica não é alterada com o passar do tempo, nem antes nem depois do teste de estabilidade acelerado.

#### **8.1.9. Testes controle de qualidade lote U-CAA**

As 12 amostras foram analisadas no LCQ obtendo-se os resultados representados nos 6 gráficos.

A figura 8.15 foi eliminada por questões de confidencialidade.

Ao analisar-se os gráficos comprova-se que cada parâmetro se mantém praticamente constante, a diferentes horas da fase de cozadura, antes e depois do teste de estabilidade acelerado, e se encontra dentro das especificações da tabela 6.15.

#### **8.1.10. Teor de Lambda-cialotrina**

Verifica-se que a quantidade de substância ativa se mantém contante ao longo do tempo antes e depois do teste de estabilidade, no entanto as amostras DTE apresentam uma quantidade ligeiramente inferior às ATE, como se pode visualizar no gráfico.

A figura 8.16 foi ocultada por questões de confidencialidade.

O teor de lambda cialotrina encontra-se um pouco acima da especificação, mas tal como já foi referido é preferível assim do que abaixo.

#### **8.1.11. Calda - Resistência microcápsulas: Lambda Livre**

Colocaram-se 5 g de Judo por cada 45 g de água de modo a simular a calda que se faz para aplicar o produto na agricultura. Ao fim de alguns dias analisou-se o teor de lambda cialotrina e a lambda-livre no GC-FID das amostras preparadas obtendo-se os resultados representados nas figuras 8.17 e 8.18.

As figuras 8.17 e 8.18 foram retiradas por motivos de confidencialidade.

Como se pode observar na figura 8.17 as duas amostras apresentam relativamente a mesma quantidade de teor de lambda cialotrina.

### **8.2. Testes realizados em Laboratório**

#### **8.2.1. Fase orgânica**

Na figura 8.19 é possível observar-se a fase orgânica.

A figura 8.19 foi retirada por razões de confidencialidade.

Como se pode verificar em c), que foi a que teve uma agitação mais forte, é visível o aparecimento de bolhas de ar.

### **Aspetto final das três fases orgânicas**

Na figura 8.24 pode observar-se a fase orgânica de cada experiência.

Retirou-se a figura 8.24 por motivos de confidencialidade.

### **Comparação das três experiências**

Na tabela 8.5 encontram-se os resultados obtidos das três experiências efetuadas.

A tabela 8.5 foi removida por razões de confidencialidade.

Verifica-se que a 1ª é pior em termos de otimização pois demora mais tempo. Relativamente às outras duas a 3ª apenas demora mais 1 min que a 2ª, mas é à temperatura ambiente, e em termos de quantidade perdida na filtração a diferença entre estas duas é apenas de 1%, e obviamente que à escala industrial a filtração é mais eficiente, portanto a 2ª experiência é a melhor opção.

A alteração dos parâmetros tempo, agitação e temperatura nesta fase não influenciam o produto final.

### **8.2.2.Fase aquosa I**

Na figura 8.27 é possível observar-se a fase aquosa I.

A figura 8.27 foi eliminada por questões de confidencialidade.

A agitação utilizada na 3ª experiência, ou seja, a mais forte, leva ao aparecimento de uma grande quantidade de espuma que tal como já foi referido não influencia o processo.

### **Aspetto final das três fases aquosas I**

Todas as experiências têm um aspeto igual como mostra a figura 8.33.

Retirou-se a figura 8.33 por motivos de confidencialidade.

### **Comparação das três experiências**

Na tabela 8.6 encontram-se os resultados obtidos das três experiências efetuadas.

A tabela 8.6 foi removida por motivos de confidencialidade.

A alteração dos parâmetros tempo, agitação e temperatura nesta fase não influenciam o produto final.

### 8.2.3.Filtração

A filtração, como já foi referido, é uma etapa muito importante pois permite remover as impurezas e tornar o produto mais puro.

Não filtrar as fases implica também um menor rendimento na formação de partículas.

### 8.2.4.Junção da fase aquosa I com a orgânica

#### Modo de adição - Rápido e lento- 1ª experiência

Fizeram-se dois ensaios relativamente ao modo de adição da fase orgânica na aquosa I. Num colocou-se rapidamente a fase orgânica na aquosa I, e noutra lentamente.

#### Junção da fase aquosa I com a orgânica – 2ª experiência

Dispersou-se lentamente a fase orgânica na aquosa I.

Na figura 8.39 é possível ver-se a evolução do tamanho das partículas ao fim de 180 minutos.

A figura 8.39 foi eliminada por motivos de confidencialidade.

#### Junção da fase aquosa I com a orgânica – 3ª experiência

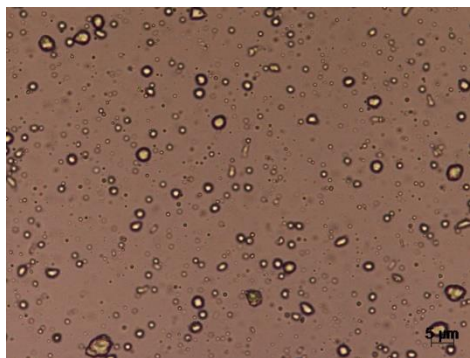
Dispersou-se lentamente a fase orgânica na aquosa I

Obtiveram-se os resultados obtidos no gráfico abaixo.

Retirou-se a figura 8.41 por razões de confidencialidade.

#### Análise da morfologia das partículas

Na figura 8.42 é possível observar que as partículas têm uma forma esférica irregular.



**Figura 8.42** - Imagem microscópica com ampliação 40x, das partículas ao fim de 2h 28 min.



### **Imiscibilidade da fase orgânica com a aquosa I**

Ao final de poucos minutos sem agitação já é possível ver a separação das fases orgânica e aquosa.

A figura 8.43 foi retirada por motivos de confidencialidade.

### **8.2.5. Fase aquosa II**

#### **Aspetto final das três fases aquosas II**

As três amostras têm um aspecto igual.

#### **Comparação das três experiências**

Na tabela 8.9 encontram-se os resultados obtidos das três experiências efetuadas.

A tabela 8.9 foi removida por questões de confidencialidade.

A 2ª experiência, é a que demora menos tempo.

A alteração dos parâmetros tempo, temperatura e agitação nesta fase não causam influências no produto final.

### **8.2.6. Fase de cozedura**

As cinco experiências realizadas na fase de cozedura foram formuladas com temperaturas diferentes como se pode ver na tabela 8.10.

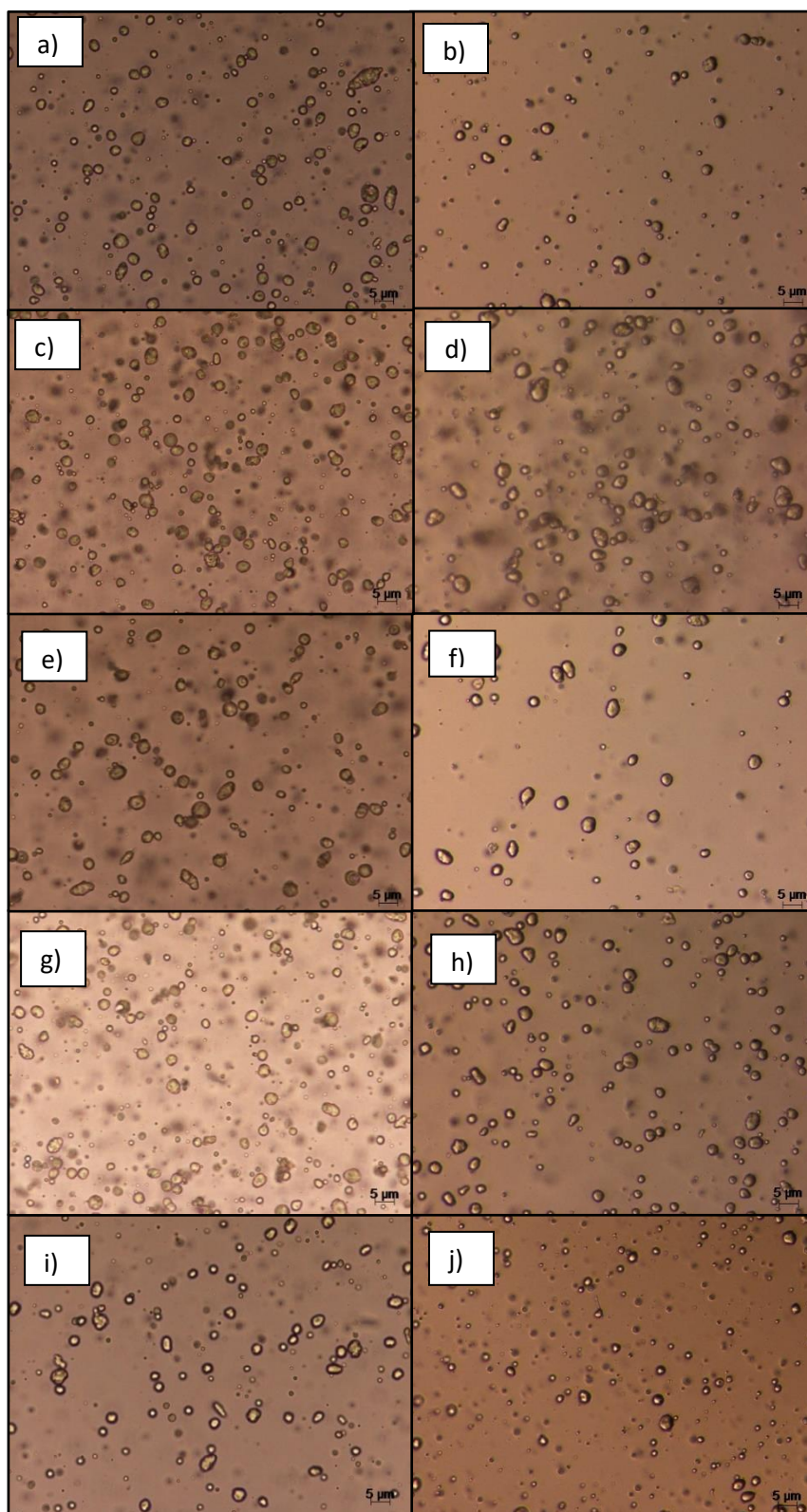
A tabela 8.10 foi removida por questões de confidencialidade.

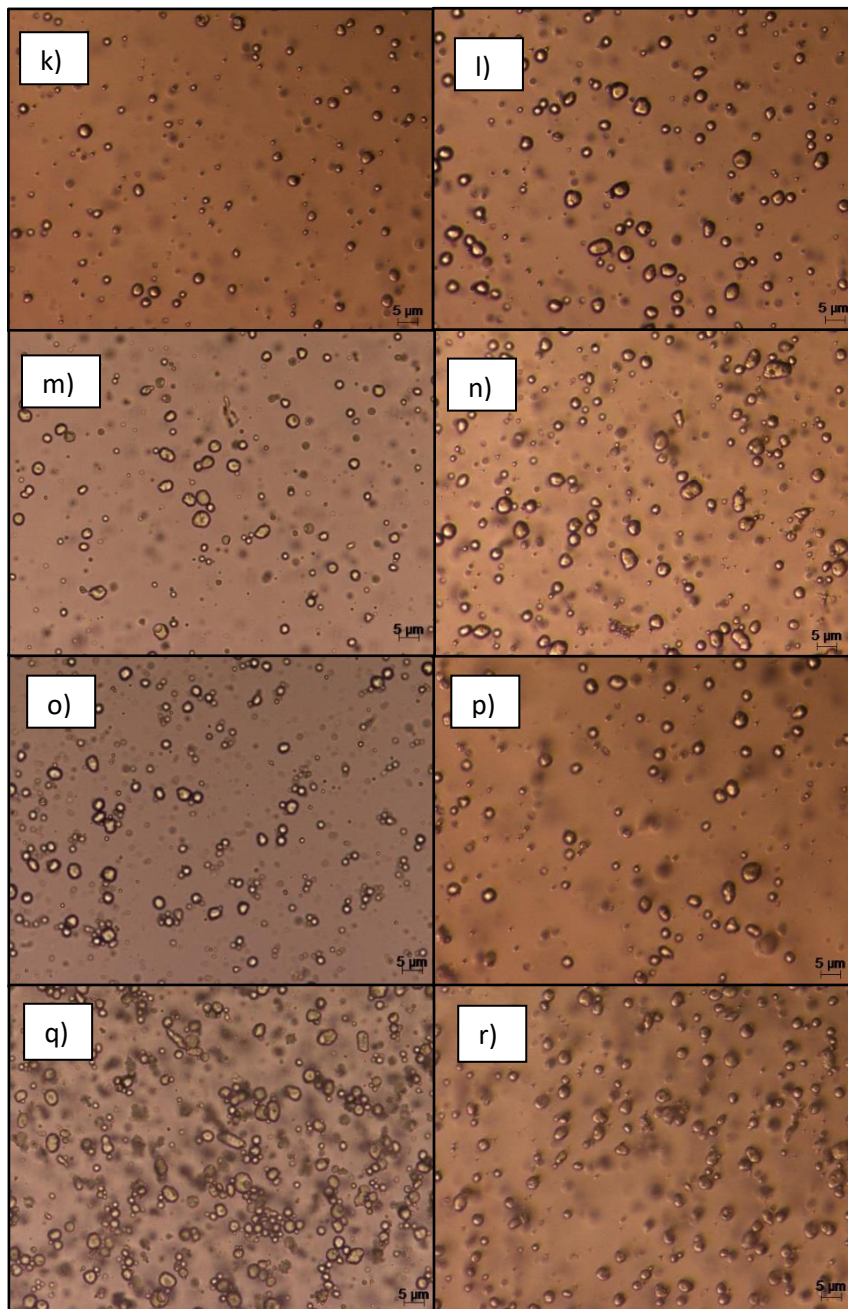
#### **Recolha de amostras**

Das quatro experiências realizadas à fase de cozedura recolheram-se amostras ao final de diferentes horas de reticulação para serem analisadas.

#### **Análise da morfologia das partículas**

Através da utilização do microscópio ótico observam-se nas imagens as microcápsulas bem definidas com uma geometria esférica irregular apresentando a mesma aparência a diferentes temperaturas e horas antes e depois do teste de estabilidade acelerado.





**Figura 8.47** - Imagem microscópica com ampliação 40x da fase de cozedura a diferentes temperaturas e horas antes e depois do teste de estabilidade acelerado.

#### **Análise do tamanho de partículas**

Na figura 8.48 estão representados os tamanhos das partículas relativamente a cada experiência efetda.

A figura 8.48 foi ocultada por razões de confidencialidade.

Analisando-se os gráficos, verifica-se que o tamanho das partículas permanece praticamente inalterado para cada % das mesmas, antes e depois do teste de estabilidade a acelerado e a diferentes temperaturas.

### **Espessura da membrana polimérica**

Na tabela 8.11 estão os valores médios do diâmetro e raios das micropartículas.

Por motivos de confidencialidade retirou-se a tabela 8.11.

O diâmetro, o raio externo e interno médios mantêm-se praticamente inalterados a diferentes temperaturas e horas, antes e depois do teste de estabilidade acelerado.

Deste modo calculou-se as espessuras da membrana polimérica para as microcápsulas formadas a cada temperatura e ao fim de diferentes horas.

Por motivos de confidencialidade retirou-se a figura 8.49.

### **Testes de controlo de qualidade**

Os resultados do LCQ de cada amostra encontram-se apresentados de seguida.

Por motivos de confidencialidade ocultaram-se os resultados do LCQ.

Através da análise dos gráficos constata-se que ao fim de diferentes horas, antes e depois do teste de estabilidade acelerado, e com o aumento da temperatura nem o pH, nem a suspensão, nem a densidade, nem a estabilidade de dispersão nem a granulometria via húmida sofrem alterações significativas e estão dentro das especificações.

### **Calda- Resistência das microcápsulas: Lambda livre**

Preparou-se novamente uma calda de modo a simular a calda o que se faz para aplicar o produto no terreno. Colocaram-se 5 g de Judo por cada 45 g de água.

Analisou-se o teor de lambda-cialotrina e a % desta matéria ativa livre na calda no GC-FID obtendo-se os resultados representados nas figuras 8.51 e 8.52.

As figuras 8.51 e 8.52 foram retiradas por razões de confidencialidade.

Como se pode observar na figura 8.51 todas as amostras analisadas apresentam aproximadamente a mesma quantidade de lambda-cialotrina na calda.

## **9. Aplicabilidade a outra gama de produtos**

A Sapec Agro aposta constantemente na inovação, encontram-se em estudo outros microencapsulados como os inseticidas clorpirifos e a cipermetrina, e o herbicida, a clomazona.

Estes novos produtos estão explicados mais pormenorizadamente de seguida e as descrições experimentais de cada um encontram-se descritas no anexo 14.2.

### **9.1. Clorpirifos**

O clorpirifos é um inseticida que atua por contacto, ingestão e fumigação nos insetos.

A formulação deste produto foi testada em laboratório fazendo-se vários ensaios e chegando aos melhores resultados com o procedimento descrito no anexo 14.2.1, e está dividida em duas partes na suspensão de cápsulas e nos grânulos, uma vez que, os clorpirifos para além de estarem microencapsulados estão também em grânulos, o que torna este produto uma grande inovação e forte aposta futura no mercado.

#### **Função de cada componente**

Cada componente tem um papel essencial na realização do produto final.

Retirou-se a tabela 9.1 com a função de cada componente por motivos de confidencialidade.

### **9.2. Cipermetrina CS**

A cipermetrina é um inseticida piretróide que atua por contacto e ingestão.

#### **Função de cada componente**

As várias matéria-primas utilizadas tem uma função muito importante na concretização do produto final.

Retirou-se a tabela 9.2 com a função de cada componente por motivos de confidencialidade.

### **9.3. Clomazona CS**

A Clomazona é um herbicida pertencente ao grupo químico das isoxazolinonas utilizado para o controle de plantas daninhas em várias culturas, incluindo soja, ervilha, milho, cana-de-açúcar, mandioca, abóbora e tabaco.

Absorvido predominantemente pelo meristema apical, pelas raízes e colo das plantas, clomazona é translocado via xilema para as folhas, causando danos no cloroplasto, que resulta na inibição da formação de pigmentos fotossintéticos e reduzindo a síntese de caroteno.<sup>[48]</sup>

### Formulação inicial

Inicialmente formulou-se a clomazona microencapsulada com as mesmas matérias-primas utilizadas no Judo, no entanto, cerca de 80% da clomazona não encapsulou de modo que atualmente estão a ser realizados testes com os componentes do clorpirifos CS.

### Função de cada componente

Os componentes utilizados na formulação da clomazona têm um papel imprescindível para a realização deste produto.

Retirou-se a tabela 9.3 com a função de cada componente por motivos de confidencialidade.

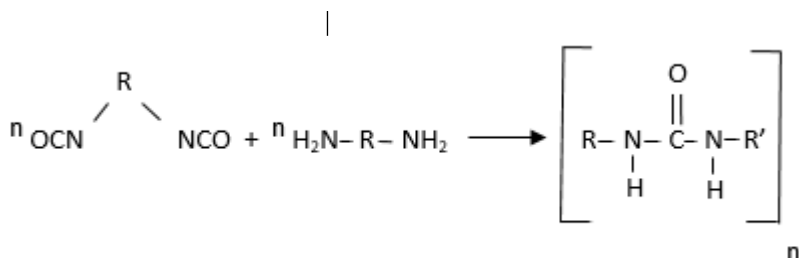
## 9.4. Descrição da reação de polimerização interfacial e da parede das microcápsulas

Nestes novos microencapsulados o método de microencapsulação que ocorre é também reação de polimerização interfacial, como acontece com o JUDO, no entanto a parede formada das microcápsulas é de poliureia tal como se encontra explicado de seguida.

### 9.4.1. Polimerização interfacial – Método de Microencapsulamento: Microcápsula de poliureia

Gera-se uma emulsão de duas fases imiscíveis (fase aquosa I + fase orgânica).

A reação de um diisocianato com uma poliamina, através da interação entre o grupo funcional isocianato ( $-N=C=O$ ) do diisocianato e o grupo funcional  $NH_2$  da amina forma a ligação ureia.



**Figura 9.1** – Reação de formação de poliureia.<sup>[40]</sup>

A razão molar entre a amina e o isocianato determina o grau de reticulação do polímero e, assim, a taxa de libertação da substância ativa encapsulada.

#### **9.5. Valor de substância ativa da suspensão e respetiva gama de especificação**

#### **Valores de especificação do clorpirifos em Grânulos, e da clomazona CS e cipermetrina CS.**

Na tabela 9.4 está representada a gama de valores de cada parâmetro analisado no clorpirifos.

A tabela 9.4 foi eliminada por razões de confidencialidade.

#### **9.6. Parâmetros relevantes no processo**

Existem alguns parâmetros importantes na formulação destes microencapsulados.

Por motivos de confidencialidade os parâmetros foram ocultados.

#### **9.7. Escala industrial**

#### **Aquecimento clorpirifos**

O clorpirifos como à temperatura ambiente se apresenta no estado sólido (tipo cristais), tem de se aquecer de modo a tornar-se líquido para ser usado nas formulações. Encontram-se disponíveis na Sapec vários métodos para este processo.

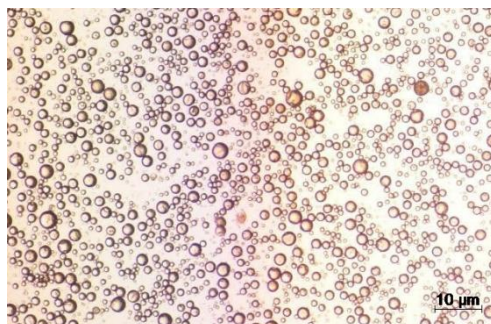
#### **9.8. Resultados do clorpirifos, cipermetrina e clomazona**

##### **9.8.1. Clorpirifos à escala laboratorial lote C-BAA**

#### **Morfologia das microcápsulas**

As microcápsulas apresentam uma geometria esférica regular, tal como se pode observar na imagem visualizada no microscópio ótico.





**Figura 9.3** – Imagem microscópica com ampliação 40x das microcápsulas mononucleares de Clorpirifos vista no laboratório da Sapec dia 2-2-2017.

### **Tamanho das microcápsulas**

Na tabela apresentada de seguida é possível visualizarem-se os valores dos tamanhos das partículas de clorpirifos.

A tabela 9.7 foi ocultada por motivos de confidencialidade.

Constata-se que o d(0,5) se encontra dentro da especificação.

### **Espessura da parede das microcápsulas**

Na tabela 9.8 observam-se os valores obtidos de diâmetros, raios e espessura das micropartículas de clorpirifos.

A tabela 9.8 foi ocultada por razões de confidencialidade.

### **Clorpirifos livre e o teor**

Na tabela 9.9 estão apresentadas as percentagens de clorpirifos total e livre.

Por razões de confidencialidade removeu-se a tabela 9.9.

### **Extrusão, Esferonização, Secagem e crivagem**

O produto foi extruído, esferonizado e seco no tabuleiro ao ar até poder ser crivado.

### **Resultados LCQ dos grânulos de clorpirifos**

Todos os parâmetros analisados na tabela 9.10 se encontram dentro dos valores de especificação.

A tabela 9.10 foi removida por questões de confidencialidade.



### **9.8.2.Resultados Cipermetrina lote BH-CAA**

#### **Morfologia das microcápsulas**

Na imagem 9.7 observam-se as microcápsulas de cipermetrina muito pequeninas, mas esféricas.



**Figura 9.7** - Imagem microscópica com ampliação 40x das microcápsulas de cipermetrina.

#### **Tamanho das microcápsulas**

Observa-se na tabela 9.11 os valores dos tamanhos das partículas de cipermetrina.

A tabela 9.11 foi eliminada por questões de confidencialidade.

Verifica-se que o  $d(0,5)$  se encontra dentro da especificação.

#### **Espessura da parede das microcápsulas**

Na tabela 9.12 encontram-se os valores obtidos de diâmetros, raios e espessura das micropartículas.

Retirou-se a tabela 9.12 por questões de confidencialidade.

#### **Cipermetrina livre e Teor**

Na tabela 9.13 encontram-se as percentagens de cipermetrina total e livre antes e depois do teste de estabilidade acelerado.

A tabela 9.13 foi retirada por questões de confidencialidade.

#### **Resultados LCQ da cipermetrina**

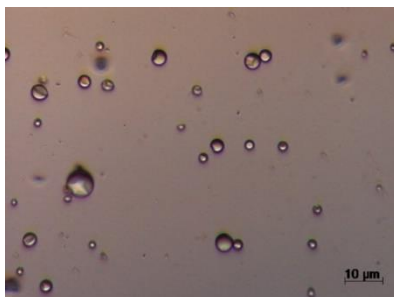
Os resultados dos testes de controlo de qualidade da cipermetrina encontram-se dentro das especificações.

A tabela 9.14 foi ocultada por motivos de confidencialidade.

### 9.8.3.Resultados Clomazona lote R-EAA

#### Morfologia das partículas

As micropartículas de clomazona apresentam-se bem definidas e com uma geometria esférica aproximadamente regular.



**Figura 9.8** - Imagem microscópica com ampliação 40x das micropartículas de clomazona.

#### Tamanho das partículas

Na tabela 9.15 podem observar-se os valores dos tamanhos das partículas de clomazona.

A tabela 9.15 foi removida por questões de confidencialidade.

Verificar-se que o  $d(0,5)$  se encontra dentro dos valores da especificação.

#### Espessura da parede das microcápsulas

Na tabela 9.16 encontram-se os valores obtidos de diâmetros, raios e espessura das micropartículas.

Removeu-se a tabela 9.16 por razões de confidencialidade.

#### Clomazona livre e teor

Na tabela 9.17 encontram-se as percentagens de clomazona total e livre antes e depois do teste de estabilidade acelerado.

A tabela 9.17 foi eliminada por motivos de confidencialidade.

Com a fórmula do clorpirifos conseguem-se melhores resultados uma vez que apenas uma reduzida quantidade de clomazona fica livre, e o teor de matéria ativa encontra-se dentro da especificação.

#### Resultados LCQ da clomazona

Os resultados do LCQ aos parâmetros analisados às amostras de clomazona encontram-se na tabela 9.18.

A tabela 9.18 foi ocultada por questões de confidencialidade.

Os resultados dos testes estão dentro das especificações, à exceção do pH que está um pouco alto relativamente aos valores estipulados pela Sapec, mas se analisarmos pelos da OMS já se encontra dentro da especificação.

Os valores mantêm-se praticamente constantes após o teste de estabilidade tirando a viscosidade, que aumenta quase para o dobro uma vez que, esta amostra já tinha espessante.

### **9.9. Problemas na formulação**

É muito importante não haver inversão de fases para o produto não empapar.

### **9.10. Comparação e Verificação de alterações/ adaptações de cada Processo**

É difícil compararem-se os vários microencapsulados, uma vez que, diferem desde as matérias-primas utilizadas para a formulação até ao tipo de pesticida, no entanto, é possível analisar-se alguns aspetos referentes a cada um.

Na tabela 9.19 podem visualizar-se algumas diferenças de cada microencapsulado.

Retirou-se a tabela 9.19 por questões de confidencialidade.

No Judo a membrana polimérica é de poliuretano e no clorpirifos, cipermetrina e clomazona é de poliureia, uma vez que, são utilizados monómeros diferentes.

Estes flows têm todos um tamanho de partículas pequeno para terem uma densidade inferior à do meio e assim evitar que sedimentem no fundo.

#### **9.9.1. Comparação de microencapsulados e dos microencapsulados e em grânulos**

Os microencapsulados para serem aplicados tem de se preparar uma calda, enquanto que os microencapsulados e em grânulos são de uso direto sem qualquer preparação, portanto, são de fácil aplicação sendo estes últimos a grande aposta para o futuro.



## 10. Scale-up do Clorpirifos microencapsulado na instalação piloto

Fez-se um scale-up do clorpirifos microencapsulado na instalação piloto da Sapec.

Realizaram-se 6 lotes de maneira diferente, tal como se pode observar na tabela 10.1, de forma a analisar-se qual seria o procedimento mais adequado a aplicar para formular o produto de modo a otimizar o processo.

A tabela 10.1 foi retirada por questões de confidencialidade.

O procedimento e os respetivos resultados de cada lote formulado encontram-se apresentados mais abaixo.

O momento mais crítico da formulação destes microencapsulados é a junção da fase orgânica com a aquosa I.

Relativamente à formulação dos grânulos de clorpirifos o processo não gera tantos problemas como a suspensão, e a Sapec já tem muitos conhecimentos sobre a sua formulação de modo que não será aqui abordado um estudo de otimização.

### Formulação da fase orgânica, aquosa I e aquosa II.

#### 10.1. Procedimentos dos lotes realizados

Por motivos de confidencialidade retirou-se a descrição do subcapítulo 10.1.

#### 10.2. Resultados Clorpirifos CS

##### 1º Lote

As duas fases começaram ao mesmo tempo e a junção demorou 1 minuto.

### Morfologia das partículas



**Figura 10.6** – Imagens microscópicas com ampliação 40x das Micropartículas de clorpirifos do lote BI-EAA.

É importante salientar que quando se colocou uma amostra em água para ver no malvern parecia azeite e água, ou seja, a amostra não se conseguiu misturar com a água.

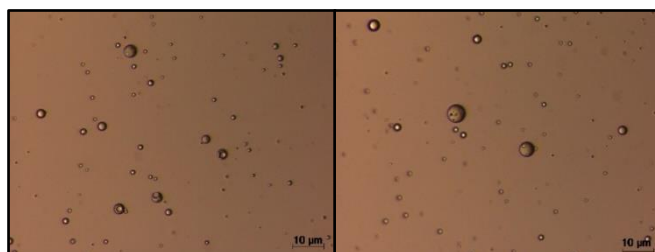
O produto empapou porque houve uma inversão de fases.

## **2º lote**

A junção das fases durou cerca de 2 min e 44 seg, e como a fase aquosa já estava a acabar não se deitou a fase orgânica toda.

### **Morfologia das partículas**

É possível observar-se que as partículas se apresentam bem definidas e com uma geometria esférica regular.



**Figura 10.8** - Imagens microscópicas com ampliação 40x das micropartículas de clorpirifos do lote (G-FAA).

## **3º Lote**

A junção das duas fases demorou cerca de 20 minutos uma vez que, a mangueira por onde a orgânica passava entupiu.

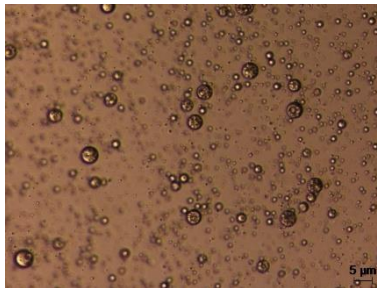
### **Tamanho das partículas**

Após 20 minutos de recirculação as partículas tinham os tamanhos apresentados na tabela 10.3

Por motivos de confidencialidade a tabela 10.3 foi removida.

### **Morfologia das partículas**

Observaram-se as partículas no microscópio ótico constatando-se que apresentam uma geometria esférica bem definida.



**Figura 10.11** - Imagem ampliação 40x das partículas de clorpirifos com o método de recirculação.

### **Aspetto final da suspensão de clorpirifos**

O produto neste lote apresentou uma cor mais clara e estava mais líquido.

#### **4º Lote**

Agitaram-se as duas fases durante cerca de 5 minutos, e transferiu-se a mistura para outro depósito.

### **Tamanho das partículas**

Na tabela 10.4 estão representados os valores dos tamanhos das partículas.

Por motivos de confidencialidade removeu-se a tabela 10.4.

#### **Teor 3º e 4º Lote**

O teor de clorpirifos no 3º e 4º lote deu abaixo da especificação, no entanto todas as pesagens foram feitas de forma rigorosa e não houveram perdas significativas de clorpirifos que justificassem tal resultado, de forma que, estas análises irão ser repetidas. Até ao dia 28-7-2017, tal ainda não aconteceu, portanto não estarão presentes nesta dissertação os novos resultados.

#### **5º lote**

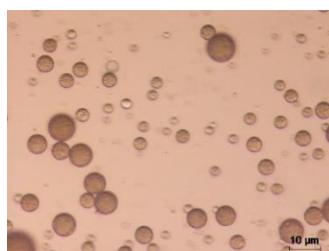
### **Tamanho das partículas**

Na tabela 10.5 encontram-se os resultados obtidos dos tamanhos das partículas.

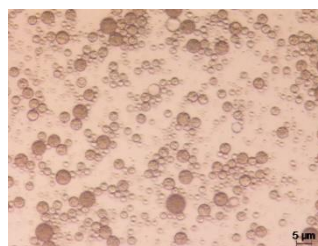
A tabela 10.5 foi retirada por questões de confidencialidade.

### **Morfologia das partículas**

Nas imagens é possível observar-se as micropartículas bem definidas com forma esférica regular.



a)



b)

**Figura 10.14** - Imagens microscópicas com ampliação 40x do lote BI-EAA.

### **6º lote**

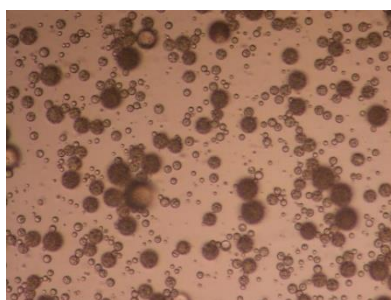
#### **Tamanho das partículas**

Os resultados obtidos dos tamanhos das partículas encontram-se na tabela 10.6.

Por questões de confidencialidade retirou-se a tabela 10.6.

#### **Morfologia das partículas**

As partículas apresentam uma geometria esférica bem, tal como se pode ver na figura 10.16.



**Figura 10.16** - Imagem microscópica com ampliação 40x das micropartículas de clorpirifos do lote R-GAA.

#### **Aspeto final da suspensão de clorpirifos**

A suspensão tinha um aspeto líquido tal como desejado.



## **11. Conclusões**

Com o presente trabalho constatou-se que a microencapsulação é uma técnica muito aplicada em diversas áreas, sendo cada vez mais utilizada a nível dos fitofarmacêuticos, permitindo que estes sejam menos nocivos para o aplicador e proporcionando um ambiente mais seguro. São eficazes, e libertam-se de forma gradual, assegurando desta forma uma ação sustida ao longo do tempo.

A morfologia, o tamanho, a espessura da membrana polimérica das microcápsulas, e os parâmetros analisados nos testes de controlo de qualidade não são influenciados pelo tempo nem pela temperatura.

A Sapec aposta cada vez mais em microencapsulados como é o caso dos inseticidas clorpirifos e cipermetrina e do herbicida clomazona constatando-se que todas as matérias ativas ficaram encapsuladas e que todas as micropartículas têm uma geometria esférica regular.

Na formulação dos microencapsulados é importante garantir que não ocorre uma inversão de fases.



## 12. Sugestões para trabalho futuro

### 12.1. Melhoria na reação de Polimerização

#### Catalisador

A catálise é de importância vital na produção dos poliuretanos, porque afeta não só a velocidade das reações químicas responsáveis pela propagação, extensão e ramificação da estrutura molecular do polímero, como interfere no grau de conversão final.<sup>[43]</sup>

Os catalisadores mais ativos são as bases de Lewis e certos compostos organometálicos.<sup>[43]</sup>

As bases normalmente usadas são aminas terciárias, que catalisam tanto a reação do isocianato com o poliol como a água.<sup>[43]</sup>

Os compostos organometálicos são os mais específicos para a reação do isocianato com o poliol, sendo os de estanho os mais usados, como por exemplo: o octanoato estanho e o dilaurato de dibutilestanho (DBTDL).<sup>[43]</sup>

Os catalisadores de estanho atuam diretamente na reação de polimerização.<sup>[51]</sup>

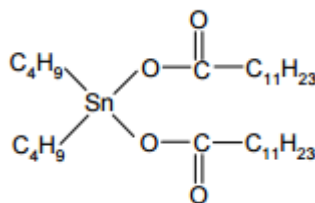


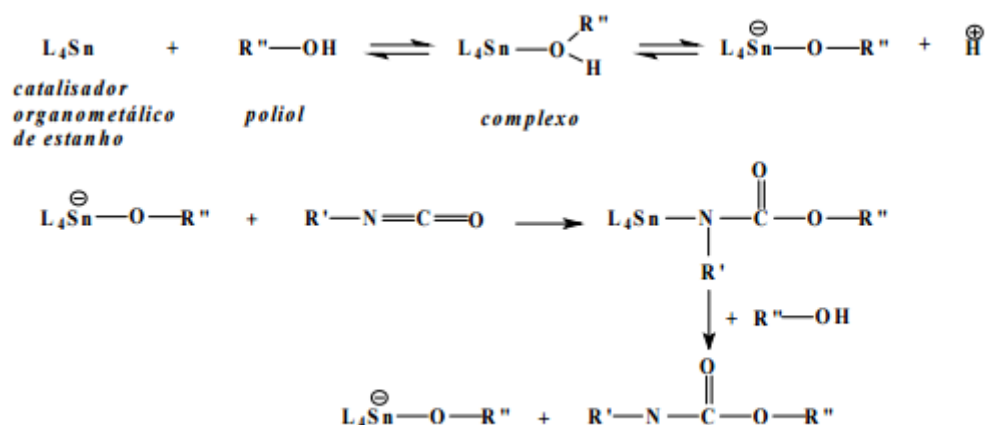
Figura 12.1 – Fórmula molecular DBTDL.

São normalmente incorporados no poliol e a sua proporção é, em geral, menor do que 5%, em massa do sistema.<sup>[40]</sup>

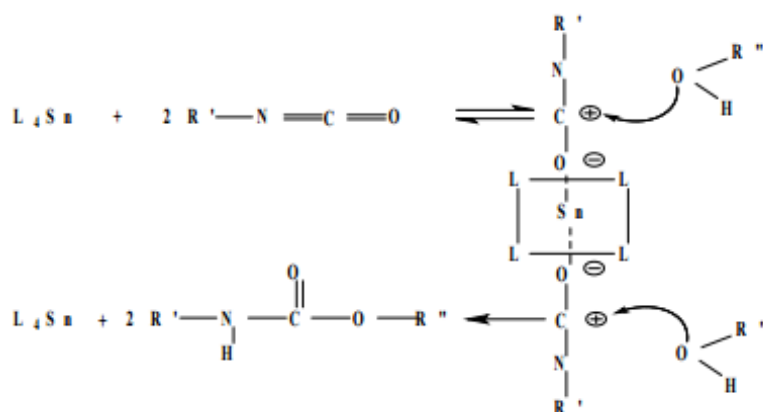
O mecanismo de ativação da reação de formação de poliuretano por catalisadores organometálicos é complexo. Podem ser feitas as seguintes considerações:

O complexo formado pelo organometal simultaneamente, com o álcool e o isocianato é a explicação para o maior efeito catalítico da reação.<sup>[51]</sup>

- I) Interação com os sítios básicos dos poliois:



II) Interação com os sítios básicos dos isocianatos:



**Figura 12.2** - Esquema de reação de catálise dos organometálicos (I e II).<sup>[19]</sup>

Deste modo os catalisadores organometálicos seriam uma vantagem na formulação do Judo pois iriam acelerar a reação de formação do poliuretano e interferir no grau de conversão.

## 12.2. Alternativa

O biopolímero Fucopol, produzido pela bactéria *Enterobacter* A47 usando glicerol como fonte de carbono, pois é um bom estabilizante de emulsões. <sup>[52]</sup>

## 12.3. Temperatura e tempo da reação de polimerização

Por motivos de confidencialidade retirou-se a descrição do subcapítulo 12.3.





### 13. Referências Bibliográficas

- [1] Disponível na internet em: <<http://www.sapecquimica.pt/pt-pt/historial> > (Acedido em 7 de Fevereiro de 2017)
- [2] Disponível na internet em:  
<[http://www.sapec.be/index.php?option=com\\_content&view=article&id=3&Itemid=3&lang=en](http://www.sapec.be/index.php?option=com_content&view=article&id=3&Itemid=3&lang=en) > (Acedido em 7 de Fevereiro de 2017)
- [3] Disponível na internet em:  
<<http://www.sapecagro.pt/internet/empresa/default.asp?seccao=missao> > (Acedido em 7 de Fevereiro de 2017)
- [4] Disponível na internet em:  
<<http://www.sapeccropprotection.com/pt/estrategia/diferenciacao/> > (Acedido em 8 de Fevereiro de 2017)
- [5] Disponível na internet em: <<http://www.sapeccropprotection.com/pt/portfolio-2/> > (Acedido em 9 de Fevereiro de 2017)
- [6] Disponível na internet em:  
<[http://www.sapecagro.pt/internet/webteca/artigo.asp?id=406&url\\_txt=&link](http://www.sapecagro.pt/internet/webteca/artigo.asp?id=406&url_txt=&link) > (Acedido em 7 de Fevereiro de 2017)
- [7] Disponível na internet em: <<http://www.sapecagrobusiness.com/pt/sobre-nos/agro-business-3/> > (Acedido em 7 de Fevereiro de 2017)
- [8] Disponível na internet em: <<http://www.sapecagrobusiness.com/pt/sobre-nos/protecao-de-culturas/> > (Acedido em 8 de Fevereiro de 2017)
- [9] Disponível na internet em: <<http://www.sapecagrobusiness.com/pt/sobre-nos/nutricao-de-culturas/> > (Acedido em 8 de Fevereiro de 2017)
- [10] Disponível na internet em:  
<<http://www.sapeccropprotection.com/pt/estrategia/internacional/> > (Acedido dia 9 de Fevereiro de 2017)
- [11] Disponível na internet em: <<http://www.sapecagro.pt/internet/empresa/> > (Acedido em 8 de Fevereiro de 2017)
- [12] Disponível na internet em:  
<<http://www.sapeccropprotection.com/pt/instalacoes/multimedia/laboratorios/laboratorio-de-sintese/> > (Acedido em 9 de Fevereiro de 2017)
- [13] Disponível na internet em: <<http://www.sapecagro.fr/presentation.html> > (Acedido em 9 de fevereiro de 2017)
- [14] BRASILEIRO, Joana Sofia Lima – *Microencapsulados de compostos bioactivos: inovação em diferentes áreas*. Porto: FCS, 2011. Tese de Mestrado.
- [15] Martins, Isabel Maria Duque - *Microencapsulation of Thyme Oil by Coacervation: Production, Characterization and Release Evaluation*. Porto: FEUP, 2012. Tese de Doutoramento.
- [16] MOREIRA, Ana Catarina Godinho – *Microencapsulação de óleos Essenciais*. Porto: FEUP, 2014. Tese de Mestrado.
- [17] Disponível na internet em: <<http://www.revista-fi.com/materias/319.pdf>> (Acedido em 17 de Fevereiro de 2017)
- [18] MATOS, Carmen Joana Gomes – *Produção à escala Laboratorial de microcápsulas para espumas de poliuretano*. Lisboa: IST, 2014. Tese de Mestrado.

- [19] SOARES, Márcio Steinmetz – *Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células íntegras e aplicação na síntese de biodiesel*. São Paulo: EEL/USP, 2012. Tese de Mestrado.
- [20] TEIXEIRA, Bárbara Catarina Abreu - *Avaliação do grau de cura de formulações poliméricas por análise térmica e métodos complementares*. Porto: FEUP, 2015. Tese de Mestrado
- [21] Veronese, Vinícios Bassanesi – *Relação estrutura propriedade de espumas rígidas de poliuretano à base de óleos vegetais*. UFRGS: Brasil, 2005. Tese de Doutorado
- [22] AZEREDO, Henriette Monteiro Cordeiro – Encapsulação: Aplicação à tecnologia de alimentos. Alim. Nutr., Araraquara. ISSN 0103-4235. vol 16, nº 1 (2005) p. 89-97 .
- [23] RIBEIRO, António David Martins – *Desenvolvimento de microencapsulados ativados por radiação solar para aplicação em painéis cerâmicos exteriores*. Minho: UM, 2015. Tese de Mestrado.
- [24] FERNANDEZ, Silvia Cristina Anaya - *Produção e caracterização de Micropartículas lipídicas obtidas por spray cooling compostas por cera de carnaúba, ácido oleico e lecitina na encapsulação de solução de glicose e glicose sólida*. Campinas: UNICAMP, 2014. Tese de Mestrado.
- [25] FREIXO, Luís Carlos Araújo – *Micro e nanoencapsulação como Estratégias de Estabilização de Entidades Bioativas: Proteínas, Enzimas e Bacteriófagos*. Porto: FCS, 2013. Tese de Mestrado.
- [26] Disponível na internet em:  
<<https://www.coursehero.com/file/p2r2u24/polimeriza%C3%A7%C3%A3o-Polimeriza%C3%A7%C3%A3o-in-situ-Pol%C3%ADmero-Artila-Organof%C3%ADlica-Processamento/>> (Acedido em 13 de fevereiro de 2017)
- [27] MULLER, Priscila Schultz – *Microencapsulação do óleo essencial de laranja*. Paraná: UFPR, 2011. Tese de Mestrado.
- [28] SILVA, Thaianne Marques; RODRIGUES, Luiza Zancan; CODEVILLA, Cristiane Franco; SILVA, Cristiane Bona; MENEZES, Cristiano Ragagnin – Coacervação complexa: uma técnica para a encapsulação de probióticos. **Ciência e Natura**. ISSN 0100-8307. Vol. 37, p. 49– 55, 2015
- [29] SILVA, Catarina; RIBEIRO, António; FERREIRA, Domingos; VEIGA, Francisco - Administração oral de peptídeos e proteínas: II. Aplicação de métodos de microencapsulação. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. ISSN 1516-9332. Vol. 39, nº1, 2003.
- [30] PARK, Y.; MCDONALD, K. J.; CHOI, K.S.: Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. **Chemical Society Reviews**. Vol. 42, p.2321-2337, 2013
- [31] Disponível na internet em:  
<[http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/TRIFLURALINA\\_NORTOX.pdf](http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/TRIFLURALINA_NORTOX.pdf)> (Acedido em 3 de Março de 2017)
- [32] Disponível na internet em: < <https://translate.google.pt/translate?hl=pt-PT&sl=es&u=http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/es/Reports/486.htm&prev=search> > (Acedido em 2 de Março de 2017)
- [33] Disponível na internet em: <<http://www.eventosufrpe.com.br/jepex2009/cd/resumos/r0804-1.pdf>> (Acedido em 2 de Março de 2017)
- [34] Disponível na internet em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/Alaclaro.pdf>> (Acedido em 2 de Março de 2017)
- [35] Disponível na internet em:  
<[http://www.sapacagro.pt/internet/images/webteca/webteca\\_pdf\\_494.pdf](http://www.sapacagro.pt/internet/images/webteca/webteca_pdf_494.pdf)> (Acedido em 7 de Fevereiro de 2017)



- [36] Disponível na internet em:  
<[http://www.sapecagro.pt/internet/produtos/produto.asp?id\\_produto=256](http://www.sapecagro.pt/internet/produtos/produto.asp?id_produto=256) > (Acedido em 7 de Fevereiro de 2017)
- [37] MONTANHA, Francisco Pizzolato; PIMPÃO, Cláudia Turra – Efeitos toxicológicos de Piretróides (cipermetrina e deltametrina) em peixes. **Revista científica de Medicina Veterinária**. ISSN 1679-7353. Nº 18, 2012.
- [38] Disponível na internet em: <[http://www.diisocyanates.org/sites/dii/files/visual\\_select\\_file/1-mdi\\_tdi\\_and\\_the\\_polyurethane\\_industry.pdf](http://www.diisocyanates.org/sites/dii/files/visual_select_file/1-mdi_tdi_and_the_polyurethane_industry.pdf) > (Acedido em 16 de Março de 2017)
- [39] LIMA, Viviane - *Estudo de catalisadores organometálicos na síntese de poliuretanos*. Porto Alegre: PUCRS, 2007. Tese de Mestrado
- [40] Candeias, Marta Sofia Guilherme Silva - *Caracterização de um Poliol viscoelástico e Pesquisa de Inibidores da formação do 2, 4, 6 – Tricloroanisol Estratégia de Inibição por eliminação de fungos formadores do 2,4,6- Tricloroanisol*. Lisboa: IST, 2007. Tese de Mestrado.
- [41] Melo, J. ; Moreno, M. ; Burrows, H. ; Gil M. (2004). *Química de Polímeros*. Imprensa da Universidade de Coimbra.
- [42] Disponível na internet em:  
<[file:///C:/Users/Administrador/Downloads/01\\_106198%20\(8\).pdf](file:///C:/Users/Administrador/Downloads/01_106198%20(8).pdf)> (Acedido em 2 de Março de 2017)
- [43] Disponível na internet em: <<http://www.poliuretanos.com.br/Cap1/131Isocianatos.htm> > (Acedido em 16 de Fevereiro de 2017)
- [44] Disponível na internet em:  
<[http://www.who.int/whopes/quality/en/Lambda\\_cyhalothrin\\_eval\\_and\\_specs\\_WHO\\_January\\_2013.pdf](http://www.who.int/whopes/quality/en/Lambda_cyhalothrin_eval_and_specs_WHO_January_2013.pdf) > (Acedido em 29 de Março de 2017)
- [45] Disponível na internet em: <<http://www.cipac.org/> > (Acedido em 29 de Março de 2017)
- [46] RODRIGUES, Maria da Graça Rosa Henriques - *Monitorização da cinética de formação de microcápsulas usando uma técnica de dispersão de luz*. Coimbra: UC, 2012. Tese de Mestrado.
- [47] Disponível na internet em: <<http://www.malvern.com/br/products/technology/laser-diffraction/> > (Acedido em 27 de Fevereiro de 2017)
- [48] REIS, Ricardo Jorge Pacheco - *Aplicação de técnicas cromatográficas à informação nutricional*. Porto: FEUP, 2015. Tese de Mestrado.
- [49] Disponível na internet em:  
<<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/485731/1/Seletividadeclomazone.pdf>> (Acedido em 29 de Março de 2017)
- [50] Disponível na internet em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/chlorpyrifos> > (Acedido em 29 de Março de 2017)
- [51] Rodrigues, Jucélia Maria Emerenciano – *Preparação de poliuretana à base de óleo de mamona*. Brasil: UFRN, 2005. Tese de Doutoramento.
- [52] Bastos, Elsa de Fátima Soares da Silva – *Propriedades reológicas e de estabilização de emulsões Fucopol*. Lisboa: ISA, 2013. Tese de Mestrado.



## **14. Anexos**

### **14.1. Descrição experimental das experiências realizadas em laboratório**

#### **14.1.1. Fase orgânica**

##### **Matérias-primas e respetivas quantidades**

As matérias-primas com as respetivas quantidades utilizadas na fase orgânica foram retiradas por motivos confidenciais.

##### **Material**

Por motivos confidenciais o material utilizado para formular a fase orgânica foi removido.

##### **Procedimento Experimental**

Por motivos de confidencialidade retirou-se o procedimento experimental da fase orgânica.

#### **14.1.2. Fase aquosa I**

##### **Matérias-primas e respetivas quantidades**

As matérias-primas com as respetivas quantidades utilizadas na fase aquosa I foram retiradas por motivos confidenciais.

##### **Material**

Por motivos confidenciais o material utilizado para formular a fase aquosa I foi removido.

##### **Procedimento experimental**

Retirou-se o procedimento experimental da fase aquosa I por questões de confidencialidade.

#### **14.1.3. Junção da fase orgânica com a aquosa I**

##### **Matérias-primas e respetivas quantidades**

As matérias-primas com as respetivas quantidades utilizadas para a fase orgânica e aquosa I foram retiradas por motivos confidenciais.

**Material**

Por motivos confidenciais o material utilizado para a junção da fase orgânica com a aquosa I foi removido.

**Procedimento experimental**

Eliminou-se o procedimento experimental da junção da fase orgânica com a aquosa I por questões de confidencialidade.

**14.1.4. Fase Aquosa II****Matérias-primas e respectivas quantidades**

As matérias-primas com as respectivas quantidades utilizadas para formular a fase aquosa II foram removidas.

**Material**

Por motivos confidenciais o material utilizado para a fase aquosa II foi eliminado.

**Procedimento experimental**

Retirou-se o procedimento experimental da fase aquosa II por questões de confidencialidade.

**14.1.5. Reação de Polimerização****Matérias-primas e respectivas quantidades**

As matérias-primas com as respectivas quantidades utilizadas na reação de polimerização foram removidas por questões de confidencialidade.

**Material**

Por motivos confidenciais o material utilizado para a reação de polimerização foi retirado.

**Procedimento experimental**

Retirou-se o procedimento experimental da reação de polimerização por questões de confidencialidade.

## **14.2. Descrição experimental das experiências realizadas em laboratório ao clorpirifos, cipermetrina e clomazona**

### **14.2.1. Clorpirifos**

#### **Matérias-primas utilizadas para a formulação da suspensão de clorpirifos**

As matérias-primas com as respectivas quantidades utilizadas pra formular o clorpirifos foram eliminadas por questões de confidencialidade.

### **14.2.2. Cipermetrina CS**

#### **Matérias-primas utilizadas para a formulação:**

As matérias-primas com as respectivas quantidades utilizadas para formular a cipermetrina foram removidas por questões de confidencialidade.

#### **Formulação**

A formulação da cipermetrina engloba várias etapas

**1ª etapa** – Preparação da Fase orgânica

**2ª etapa** - Preparação da Fase Aquosa I

**3ª etapa** – Junção das Fases Orgânica com a Aquosa I

**4ª etapa** – Preparação da Fase Aquosa II

**5ª etapa** - Junção da Fase Aquosa II

**6ª etapa** – Agitação da 5ª etapa

### **14.2.3. Clomazona CS**

#### **Matérias-primas utilizadas para a formulação**

As matérias-primas com as respectivas quantidades utilizadas para formular a clomazona foram removidas por questões de confidencialidade.

## **Formulação**

A formulação da Clomazona engloba 6 etapas:

**1ª etapa** – Preparação da Fase orgânica

**2ª etapa** - Preparação da Fase Aquosa I

**3ª etapa** – Junção das Fases Orgânica com a Aquosa I

**4ª etapa** – Preparação da Fase Aquosa II

**5ª etapa** - Junção da Fase Aquosa II

**6ª etapa** – Agitação da 6ª etapa

### **14.3. Resultados Amostras fábrica**

Por motivos de confidencialidade os resultados das amostras da fábrica foram removidos.

### **14.4. Resultados Amostras laboratório**

Por razões de confidencialidade os resultados das amostras do laboratório foram removidos.

### **14.5. Ficha de dados de segurança da Lambda-Cialotrina**

A ficha de dados de segurança da lambda-cialotrina foi ocultada por motivos de confidencialidade.